P - 6

N° d'ordre : 294

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S
A. O. 4676

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Evelyne MONTAUDON
LICENCIÉE ÈS SCIENCES PHYSIQUES
INGÉNIEUR-CHIMISTE E. N. S. C. B.
MAÎTRE-ASSISTANTE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX
LAURÉATE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

AUTOXYDATION PHOTO-INITIÉE D'HYDROCARBURES INSATURÉS EN SOLUTION DANS L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE

Soutenue le 7 juillet 1970, devant la Commission d'Examen :

MM. R. LALANDE, Professeur ..... *Président*
J. RIGAUDY, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris ..... } *Examinateurs*
H. BOUAS-LAURENT, Professeur..... } *Examinateurs*
J. MOULINES, Professeur ..... } *Examinateurs*

— 1970 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547320_0023

N° d'ordre : 294

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S
A. O. 4676

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Evelyne MONTAUDON

LICENCIÉE ÈS SCIENCES PHYSIQUES
INGÉNIEUR-CHIMISTE E. N. S. C. B.
MAÎTRE-ASSISTANTE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX
LAURÉATE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

AUTOXYDATION PHOTO-INITIÉE D'HYDROCARBURES INSATURÉS EN SOLUTION DANS L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE

Soutenue le 7 juillet 1970, devant la Commission d'Examen :

MM. R. LALANDE, Professeur ..... *Président*

J. RIGAUDY, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris .....
H. BOUAS-LAURENT, Professeur.....
J. MOULINES, Professeur ..... } *Examinateurs*

— 1970 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Université
de
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires : M. BRUS
M. CALAS

Doyen : M. VALADE

Professeurs honoraires :

M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX	
M. DANGEARD	
M. CAU	
M. GENEVOIS	

Professeurs

M. ROUSSET	Physique générale
M. ROGER	Mécanique rationnelle
M. WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY	Mathématiques générales
M. LAFON	Physiologie générale
M. BOUNHIOL	Biologie animale
M. SERVANT	Physique
M. CALAS	Chimie organique
M. GAY	Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT	Chimie Physique
M. DAVID	Physiologie végétale
M. BLAIZOT	Physiologie de la nutrition
M. COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR	Biologie animale
M. VIGNEAUX	Géologie
M. PANOUSE	Zoologie
M. ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
M. RISS	Mathématiques

M.	GUIZONNIER	Physique
M.	HAGET	Zoologie expérimentale
M.	SEMIROT	Astronomie
M.	CHASTEL	Physique nucléaire
M.	HAGENMULLER	Chimie minérale
M.	CREAC'H	Biologie animale
M.	LOUDETTE	Mécanique physique
M.	PATY	Chimie
M.	BORDES	Préhistoire
M.	SECHET	Botanique
M.	BAGANAS	Mathématiques
M.	VALENTIN	Radioélectricité
M.	ENNOUCHI	Géologie
M.	EYME	Botanique
M.	RUAMPS	Physique électronique
M.	FRAINNET	chimie organique
M.	HOARAU	chimie physique
M.	MARCHAND	Chimie
M.	LALANDE	Chimie appliquée
M.	GOTTIS	Géologie dynamique
M.	LEMANCEAU	Chimie
M.	CARDO	Psychophysiologie
M.	ROCH	Physique
M.	BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M.	CLASTRE	Cristallographie physique
M.	JOUSSOT-DUBIEN	Chimie
M.	VALADE	Chimie organique
M.	SURDIN	Automatique
M.	LABOUESSE	Biochimie
Mlle	LAFFITTE	Physique
M.	CLIN	Géologie
M.	DESTRIAU	Chimie
M.	BOTHOREL	Chimie
M.	BLONDEL	Mathématiques
M.	LOCHET	Physique
M.	LASCOMBE	Chimie
M.	RIMPAULT	Physique théorique
M.	ANDRE	Zoologie et physiologie animale
M.	AUROUZE	Hydrogéologie
M.	HAUGAZEAU	Informatique
M.	FRESNEL	Calcul infinitésimal
M.	SOURISSEAU	Chimie
M.	VINDT	Biologie végétale
M.	REGNIER	Mathématiques
M.	PETIT	Physique corpusculaire
M.	BARAUD	Chimie biologique
M.	EMBERGER	Géologie
M.	CHARRU	Physique

M.	SIMONOFF	Chimie physique
M.	BARETS	Biologie animale
M.	PINEAU	Chimie
M.	LEVEQUE	Géologie approfondie
M.	BOUSSEAU	Physique
M.	MENNRATH	Physique
M.	BOUAS-LAURENT	Chimie organique
M.	RIBEREAU-GAYON P.....	Chimie oenologique
Mlle	DUTRIEU	Physiologie animale
M.	MOYES	Géologie
M.	BERNET	Génétique
M.	LUTZ	Botanique
M.	MOULINES	Chimie
M.	POUCHARD	Chimie minérale
M.	DRESS	Mathématiques
M.	ARTOLA	Mathématiques
M.	MENDES-FRANCE	Mathématiques

Maître de Conférences honoraire

M. DE PUYMALY

Maîtres de Conférences

Mme	PETIT	Physique
M.	SARDOS	Physique
M.	DUMERY	Mécanique
M.	GARNIER	Biophysique
M.	LESCA	Mathématiques
M.	MARTINET	Mathématiques
M.	BOUARD	Biologie végétale
M.	MINNAERT	Physique théorique
M.	ADGRALL	Physique théorique
M.	DE MATHAN suppléé par M. DAMEY	Mathématiques
M.	BOISSEAU	Biologie générale
M.	NASLAIN	Chimie minérale
M.	ONILLON	Chimie minérale
M.	HOGBE	Mathématiques

Conseiller Administratif

M. LLORENS

A mes parents
A mon mari
A Marc et Michel

A Monsieur le Professeur honoraire Georges BRUS

Officier de la Légion d'Honneur

Doyen Honoraire de la Faculté des Sciences de Bordeaux

A Monsieur le Professeur Robert LALANDE

Directeur de

l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux

Monsieur le Doyen BRUS m'a accueillie dans son service et m'a confié un poste d'Assistant. Qu'il veuille trouver ici le témoignage de ma respectueuse reconnaissance.

Ce travail a été exécuté sous la direction de Monsieur le Professeur LALANDE. Je suis heureuse de lui exprimer mon attachement et ma profonde gratitude pour l'intérêt et la bienveillance qu'il a toujours manifestés à mon égard et pour ses conseils qui m'ont permis de mener à bien ces recherches

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur RIGAUDY qui a bien voulu juger mon travail. Je lui demande de croire à ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Professeur BOUAS-LAURENT a toujours été très attentif à mes problèmes et m'a toujours accueillie avec amitié. Je suis heureuse de lui dire ici combien le travail d'enseignement avec lui m'a enrichie et combien ses conseils m'ont apporté. Je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Monsieur le Professeur MOULINES m'a permis d'apprécier la chimie organique durant ma dernière année d'études à l'Ecole de Chimie. Ses conseils, et deux années de collaboration avec lui à l'Ecole m'ont été extrêmement profitables. Je l'en remercie vivement.

A mon entrée au laboratoire, Mademoiselle FRANÇOIS m'a guidée et conseillée. Je lui exprime toute ma reconnaissance.

Je tiens à remercier Mademoiselle BENOIST pour son amicale et précieuse collaboration.

Je ne saurais oublier mes camarades de Chimie Appliquée et de l'Ecole de Chimie, particulièrement Madame BLANCHARD et Madame DUPUY, qui m'ont toujours manifesté leur sympathie et m'ont offert leur aide amicale.

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE : Rappel bibliographique. Présentation et analyse des résultats 1

CHAPITRE I : Historique et rappel bibliographique 3
I.I. Autoxydation des oléfines 4
I.I.I. Formation d'hydroperoxydes 4
I.I.2. Formation d'époxydes et de produits de clivage 8
I.I.3. Formation de produits secondaires 9
I.2. Cas particulier des oléfines terpéniques 10
I.3. Oxydation initiée effectuée en milieu anhydride acétique 14

CHAPITRE II : Présentation des résultats 17

CHAPITRE III : Analyse des résultats 25
3.I. Attaque radicalaire allylique 27
3.I.I. Formation d'esters 28
3.I.2. Formation de dérivés carbonylés 30
3.2. Addition sur la double liaison 33
3.2.I. Addition des radicaux peroxy 33
3.2.I.I. Schéma réactionnel. Produits attendus 33
a) Schéma proposé par MAYO 33
b) Transposition de ce schéma aux oléfines étudiées 35
c) Résumé 37
3.2.I.2. Formation des époxydes 38
a) Résultats expérimentaux 38
b) Evolution des époxydes dans les conditions opératoires 39

c) Schéma possible de l'évolution des époxydes 42
d) Résumé 43
3.2.I.3. Formation de dérivés carbonylés 44
a) Dérivés carbonylés attendus 44
b) Cétones 45
c) Céto-aldéhydes et dialdéhyde 46
d) Résumé 50
3.2.2. Addition de radicaux acétoxy 51
3.3. Action des peracides 53
3.3.I.Produits attendus 53
3.3.2.Résultats expérimentaux 54
3.3.3.Evolution des pinanes diols-2,10 et 2,3 55
3.3.4.Résumé 56
3.4. Formation des peresters 57
3.4.I. Evolution des peresters 58
3.4.I.I. Nature des peresters susceptibles de se former 58
3.4.I.2. Dérivés obtenus par saponification de ces peresters 59
3.4.I.3. Résumé 59
3.4.2. Evolution des esters α-éthers 61
3.4.2.1. Cyclohexène 61
a) Formation 61
b) Mise en évidence 61
3.4.2.2. Autres oléfines 62
a) Nature des esters α-éthers susceptibles de se former 62
b) Dérivés susceptibles de se former par saponification de ces esters α-éthers 64
c) Résultats 66
d) Discussion 68
e) Résumé 69
3.5. Examen des résultats obtenus pour chaque oléfine 71
3.5.1. Résultats macroscopiques 71
3.5.2. Composition des oxydats 71
3.5.2.I. Tableaux complets des résultats 71
3.5.2.2. Importance relative des divers mécanismes 76
3.5.2.3. Localisation de l'attaque radicalaire allylique 77
3.5.2.4. Esters α-éthers 77

DEUXIEME PARTIE : Partie expérimentale 79

CHAPITRE I : Techniques générales 81
I.I. Appareils de contrôle et de mesure 82
I.2. Mode opératoire 86
I.2.I. Oxydation 86
I.2.2. Extraction-séparation-identification 87
I.2.2.I. Etude des produits volatils 87
I.2.2.2. Etude des produits acides 88
I.2.2.3. Etude des oxydats bruts 88
I.2.3. Recherche de l'importance relative de divers mécanismes 89
I.2.3.I. Réductions au moyen de $NaBH_4$ 89
I.2.3.2. Réactions avec le réactif T^4 90

CHAPITRE II : Autoxydation du β-pinène 91
2.I. Matières premières et produits de référence 92
2.2. Etude du β-pinène 96
2.2.I. Identification des produits de la réaction 99
2.2.I.I. Mélange I 99
2.2.I.2. Produits acides 100
2.2.I.3. Mélange II 100
2.2.2. Etude des mécanismes responsables de la formation des dérivés carbonylés 101
2.2.2.I. Origine de ces dérivés carbonylés 101
2.2.2.2. Mise en évidence de l'intervention du mécanisme D 103
2.2.2.3. Résumé et conclusion 107
2.2.3. Problème particulier à la nopinone. Etude des mélanges V et VI 107
2.3. Influence des différents facteurs 109
2.3.I. Influence du solvant 109
2.3.2. Influence de la température 111
2.3.3. Influence de l'oxygène 111

CHAPITRE III : Autoxydation de l'α-pinène 113
3.I. Matières premières et produits de référence 114
3.2. Etude de l'α-pinène 118
3.2.I. Identification des produits de la réaction 120
3.2.I.I. Etude des mélanges I et II 120
3.2.I.2. Evolution de l'époxy-2,3 pinane 122
3.2.I.3. Evolution du pinane diol-2,3 123
3.2.2. Etude des mécanismes responsables de la formation des dérivés carbonylés 125
3.2.2.I. Verbénone, pinocarvone, myrténal 125
3.2.2.2. Aldéhyde pinonique 127
3.2.2.3. Nopinone 128
3.3. Influence de la température 129

CHAPITRE IV : Autoxydation du carvomenthène 131
4.I. Matières premières et produits de référence 132
4.2. Etude du carvomenthène 136
4.2.I. Identification des produits de la réaction 139
4.2.I.I. Mélange I 139
4.2.I.2. Mélange II 140
4.2.I.3. Mélange III 142
4.2.2. Détermination des proportions respectives de pipéritone, trans-pipéritol et trans-carvotanacétol 143
4.2.2.I. CPV du mélange II sur Versamid 144
4.2.2.2. Réactions chimiques 144
4.2.3. Etude des mécanismes responsables de la formation des cétones 146
4.2.3.I. Origine des dérivés carbonylés 146
4.2.3.2. Constatations préliminaires sur les mélanges I, II et III 148
4.2.3.3. Réduction au moyen de $NaBH_4$. Etude des mélanges VI et VII 150
4.2.3.4. Réaction avec le réactif T. Etude des mélanges VIII et IX 153
4.2.3.5. Conclusion 156
4.3. Evolution de certains dérivés 157
4.3.I. Cétones, époxyde et diol 157
4.3.2. Isopropyl-3 céto-6 heptanal 158
4.4. Influence de la température 161

CHAPITRE V : Autoxydation du cyclohexène 163
5.I. Matières premières et produits de référence 164
5.2. Etude du cyclohexène 166
5.2.I. Oxydation 166
5.2.2. Composition de l'oxydat brut 166
5.2.2.I. Distillation 167
5.2.2.2. CLS 168
5.2.2.3. CPV 169
5.2.2.4. Saponification de l'oxydat brut 169
5.2.2.5. Etude de l'époxy-1,2 cyclohexane et du cyclohexane diol-1,2 170
5.3. Caractérisation et propriétés de l'acétate d'oxa-1 cycloheptène-6 yle-2 171
5.3.I. Propriétés physiques 171
5.3.2. Hydrolyse alcaline 171
5.3.3. Oxydation par une solution de permanganate de potassium 172
5.4. Influence de la température et de la durée de l'oxydation 173

CHAPITRE VI : Autoxydation du méthylène cyclohexane 175
6.I. Matières premières et produits de référence 176
6.2. Etude du méthylène cyclohexane 178
6.2.I. Identification des produits de la réaction 178
6.2.I.I. Etude de l'oxydat brut 178
6.2.I.2. Etude de l'oxydat saponifié 179
6.2.2. Origine des dérivés carbonylés présents dans le mélange saponifié 180

RESUME ET CONCLUSION 183

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Il est connu que l'oxydation photoinitiée des cycloalcènes conduit essentiellement à des hydroperoxydes insaturés ; plusieurs mécanismes satisfaisants ont été proposés pour expliquer ce fait.

Récemment, il a été montré, sur un nombre très limité d'exemples, que l'addition d'anhydride donne un cours particulier à la réaction et permet d'obtenir directement des esters saturés et des esters α-éthers, ces derniers provenant de la transposition de peresters préalablement formés. Dans ces esters α-éthers, l'hétéroatome est inclus dans le cycle, augmentant ainsi d'une unité le nombre de chaînons du cycle initial. La facilité de formation de ces composés paraît en relation avec la structure du dérivé insaturé de départ.

En série terpénique bicyclique, divers hydrocarbures insaturés ont été oxydés, soit à l'état pur, soit en présence d'isopropanol et de photosensibilisateur. Il se forme toujours des hydroperoxydes, mais ceux-ci sont différents.

Nous avons étudié l'oxydation initiée par la lumière ultraviolette de l'α- et du β-pinène, en présence d'anhydride acétique, afin de comparer nos résultats à ceux obtenus à partir du cyclohexène notamment. Cette réaction conduit à un mélange très complexe : en effet, les conditions opératoires accroissent la fragilité du cycle en C4, augmentant ainsi le nombre de produits formés.

Nous avons ensuite étendu cette étude au carvomenthène pour lequel les difficultés précédentes disparaissent ; cependant, là non plus, les déterminations ne sont pas simples, en raison du grand nombre de sites réactifs et de la diversité des dérivés obtenus.

Les résultats présentant de sensibles différences avec ceux signalés à partir du cyclohexène nous avons été amené

à reprendre l'oxydation de ce dernier.

Enfin, nous avons également oxydé le méthylène cyclohexane afin d'essayer d'établir une relation avec le β-pinène.

Dans tous les cas, malgré la complexité du mélange réactionnel, nous avons identifié la plupart des produits obtenus et avons essayé d'expliquer leur formation.

Dans la première partie de cette étude, après un bref historique et un rappel bibliographique, nous présenterons les résultats de nos essais d'oxydation initiée, en milieu anhydride acétique, du β-pinène, de l'α-pinène, du carvomenthène, du cyclohexène et du méthylène cyclohexane. Nous discuterons ensuite ces résultats à la faveur de certains mécanismes types, afin d'exposer la justification de nos arguments théoriques.

Dans la deuxième partie, nous exposerons la méthodologie de notre expérimentation.

PREMIERE PARTIE

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE
PRESENTATION ET ANALYSE DES RESULTATS

CHAPITRE I

HISTORIQUE ET RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

I.I. AUTOXYDATION DES OLEFINES

On appelle autoxydation la réaction d'une substance avec l'oxygène moléculaire à une température inférieure à 120°C et sans l'intervention d'une flamme.

Etant donné que la molécule d'oxygène est un diradical il n'est pas surprenant de constater que l'autoxydation est une réaction radicalaire.

I.I.I. FORMATION D'HYDROPEROXYDES

Le type de réaction le plus courant conduit à des hydroperoxydes suivant le mécanisme classique comportant les trois phases d'initiation, de propagation et de terminaison ([1]).

1 $RH \longrightarrow R.$

2 $R. + O_2 \longrightarrow ROO.$

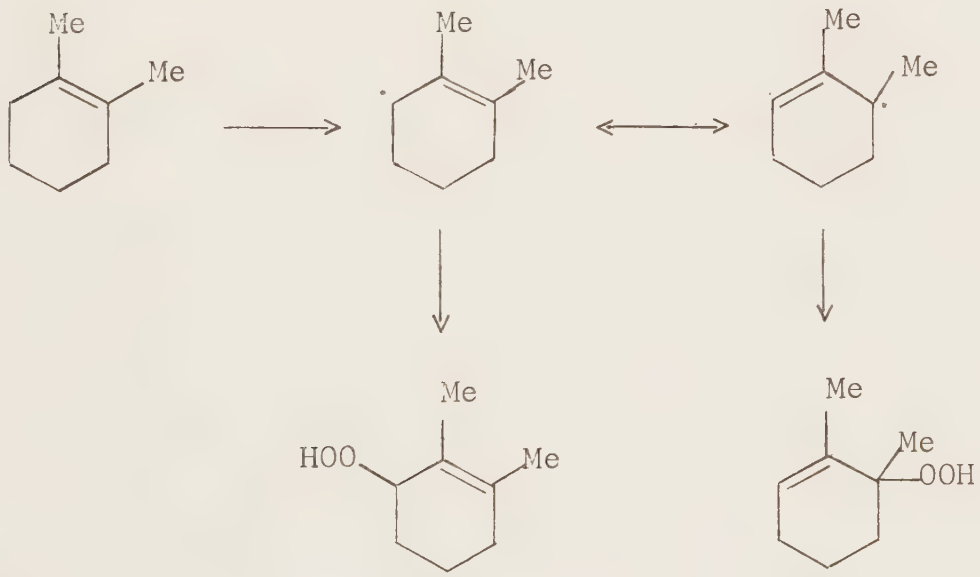
$ROO. + RH \longrightarrow ROOH + R.$

3 $R. + R.$
$R. + ROO.$
$ROO. + ROO.$
$\longrightarrow$ produits non radicalaires

Un excellent initiateur est la lumière ultraviolette. La réaction se poursuit à vitesse constante jusqu'à ce que la concentration en hydroperoxyde ou en produits formés dans l'étape de terminaison soit telle qu'elle perturbe le cours de l'oxydation.

1935 marque un grand progrès puisqu'à cette date, CRIEGEE étudiant le cyclohexène ([2]) attribue à l'hydroperoxyde une structure correcte, en lui conservant son caractère d'insaturation. En effet, on avait depuis longtemps constaté que les produits formés étaient de type peroxydique, mais on supposait que l'oxygène s'additionnait sur la double liaison pour former un "moloxyde" ou peroxyde cyclique.

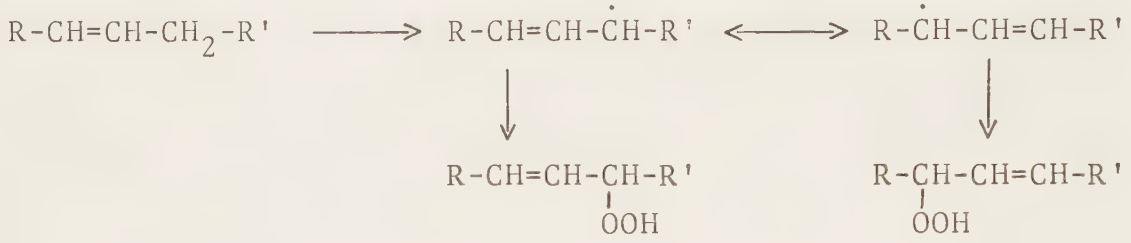
FARMER ([3]) confirme cette structure et montre que l'on peut obtenir un mélange d'hydroperoxydes grâce à une migration possible de la double liaison. Son étude porte d'abord sur l'oléate de méthyle ([4]),puis sur le diméthyl-1,2 cyclohexène ([5]). Le radical allylique initialement formé résone sous deux formes mésomères qui peuvent toutes deux fixer l'oxygène :



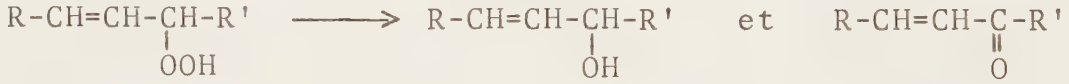
Evolution des hydroperoxydes formés

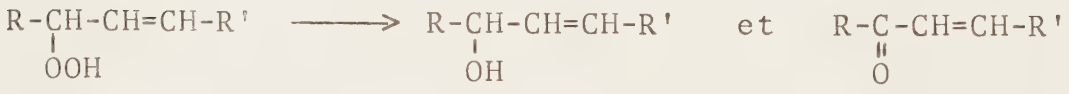
Les hydroperoxydes ainsi obtenus évoluent ensuite en se décomposant ou en se réarrangeant. Ils donnent alors de nombreux composés oxygénés, de type alcool, aldéhyde, ou cétone, possédant un nombre d'atomes de carbone, soit égal, soit inférieur à celui de l'oléfine initiale.

Pour un hydrocarbure insaturé de formule $R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}R'$, on peut écrire les réactions suivantes :

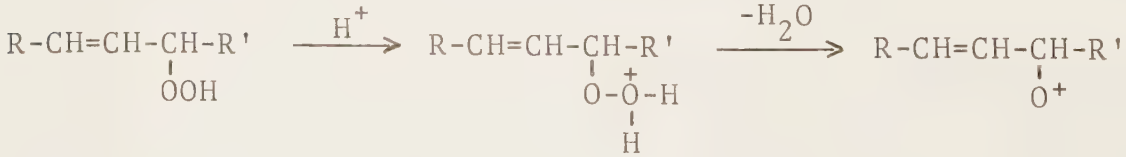


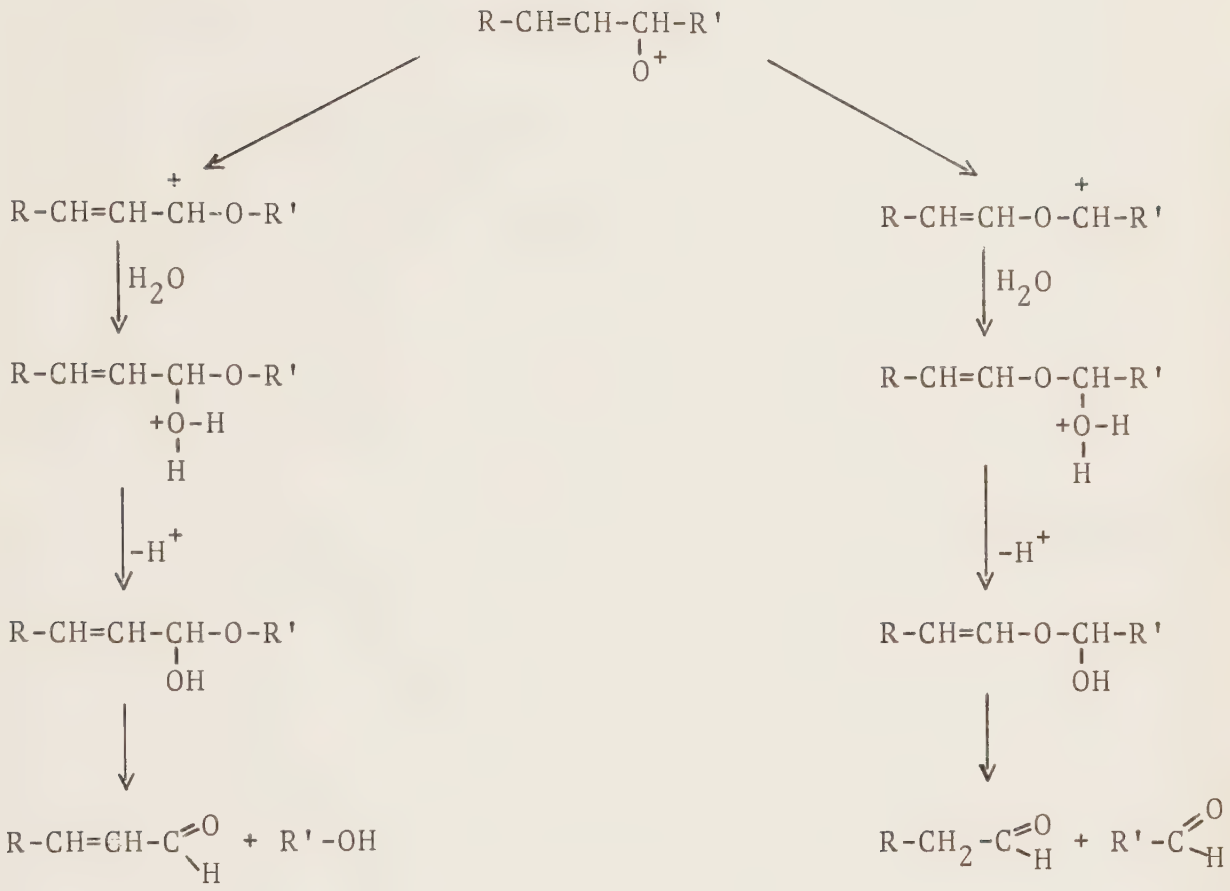
- Une décomposition conduirait à des produits de même squelette carboné ([6])([7]).





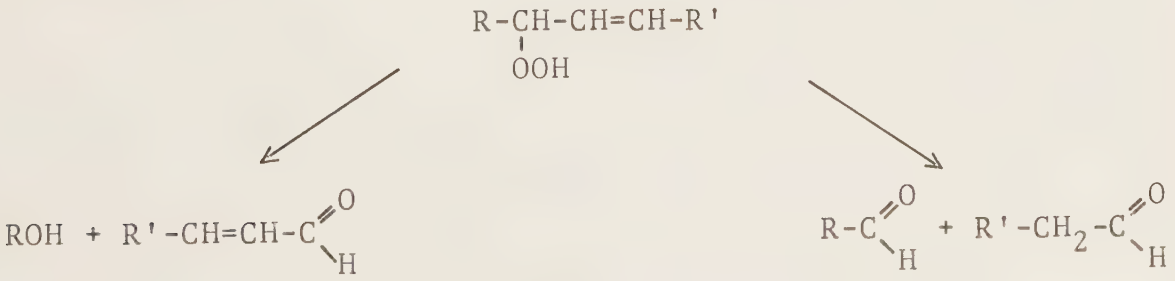
- En présence de proton, une éventuelle dégradation suivrait un mécanisme polaire ([6])([8]).





Ce schéma réactionnel est étayé par les travaux de CRIEGEE ([9]).

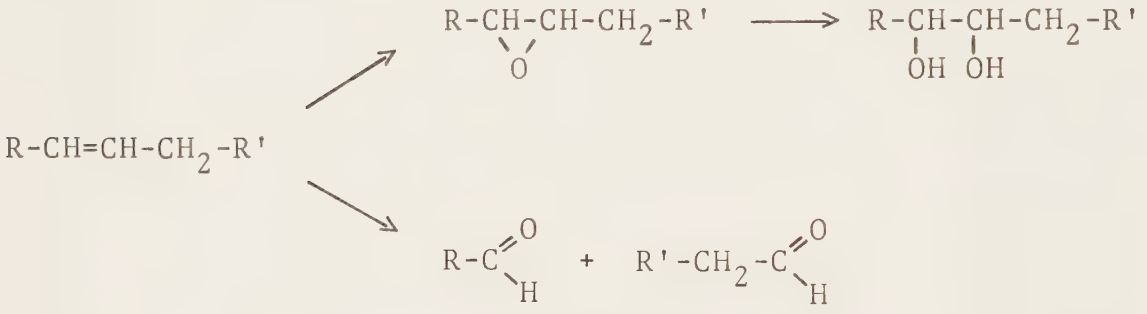
L'hydroperoxyde isomère présent donnerait de la même manière :



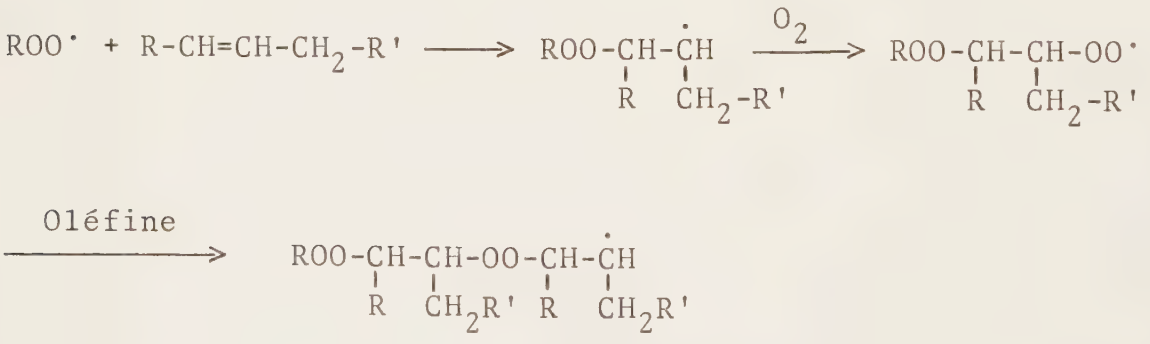
I.1.2. FORMATION D'EPOXYDES ET DE PRODUITS DE CLIVAGE

Un deuxième type de réaction conduit à des époxydes, glycols et produits de clivage au niveau de la double liaison, par addition de radicaux alcoxy ou peroxy sur celle-ci.

De nombreux auteurs le mentionnent ([6])([10])([11])([12]).

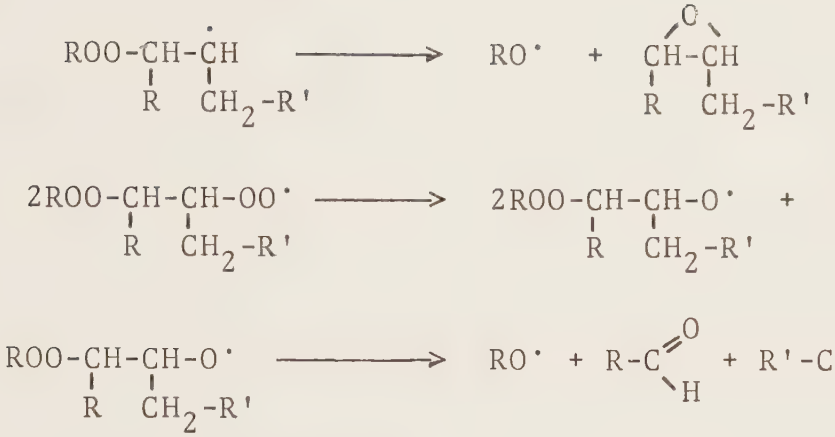


MAYO a donné un tableau complet des différentes réactions intervenant suivant ce mécanisme ([13])([14])([15]).



Les oléfines aisément polymérisables conduisent à des radicaux polyperoxy $RO\left[O\text{-}\underset{R}{\underset{|}{CH}}\text{-}\underset{CH_2R'}{\underset{|}{CH}}\text{-}O\right]_x O^{\cdot}$

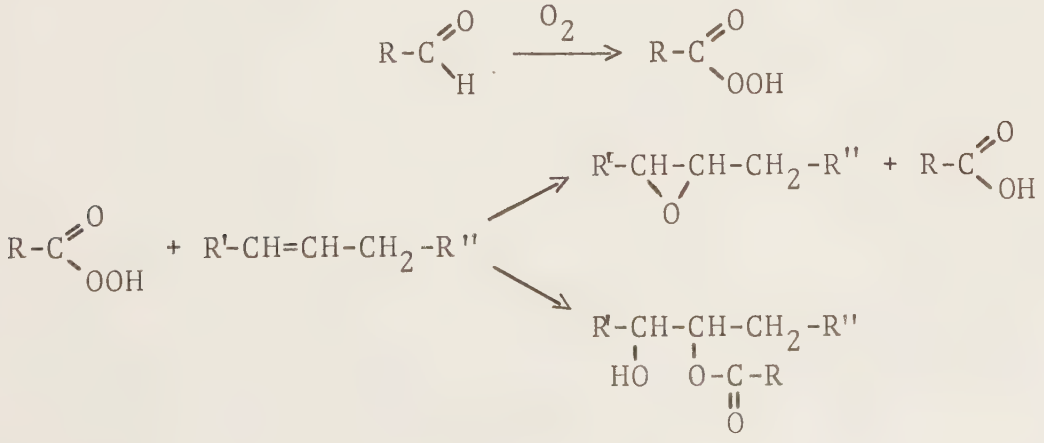
Mais avec les oléfines ordinaires moins réactives, l'addition s'arrête assez vite, par décomposition des premiers termes peroxy formés.



Les deux mécanismes précédemment cités conduisent donc à un grand nombre de produits que l'on appelle produits primaires de la réaction.

I.1.3. FORMATION DE PRODUITS SECONDAIRES

On ne peut brosser un tableau complet de l'autoxydation sans mentionner les réactions conduisant à des produits dits secondaires par transformation des produits primaires. Ceci intéresse particulièrement les aldéhydes qui s'oxydent en peracides responsables de nouvelles réactions :

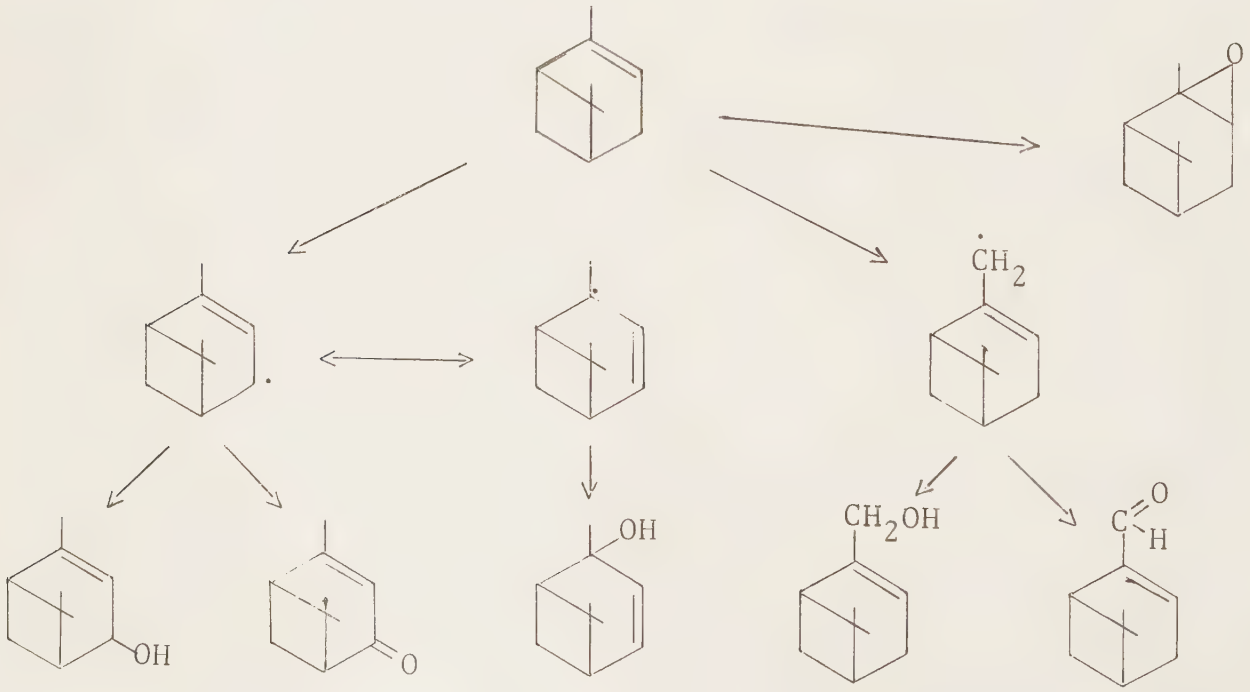


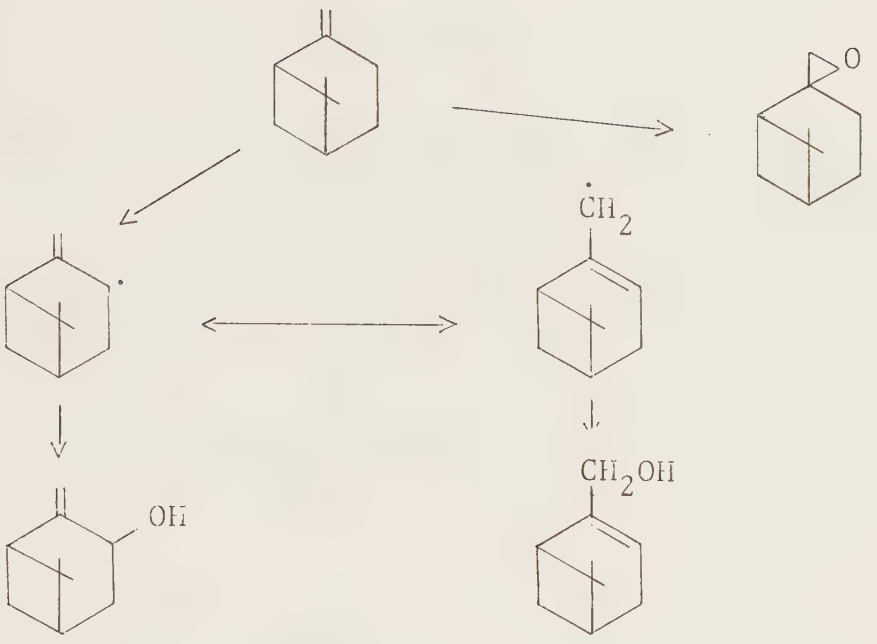
I.2. CAS PARTICULIER DES OLEFINES TERPENIQUES

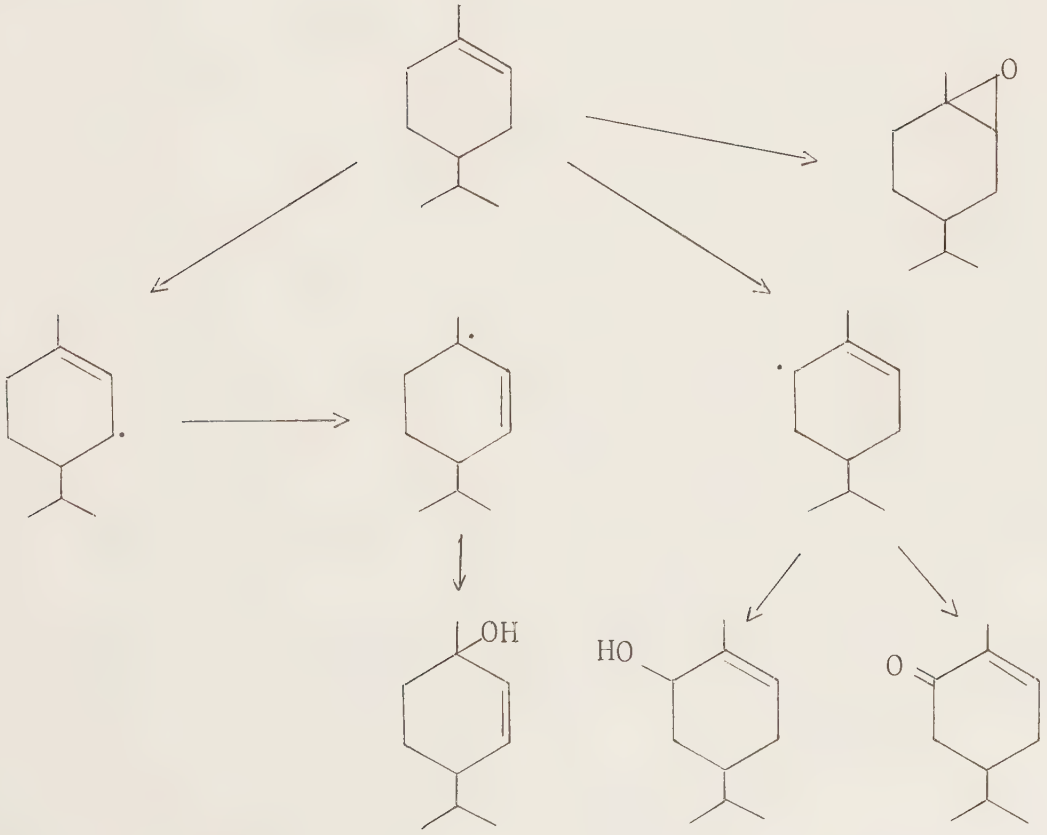
Une étude complète de l'oxydation initiée des terpènes a été effectuée par BAIN et ses collaborateurs ([16]) ([17]).

Ces chercheurs ont surtout montré la formation de dérivés hydroperoxydiques d'attaque allylique et d'époxydes, mais ils n'ont pas obtenu de produits de clivage. Ils ne donnent aucune explication quant à la présence des époxydes.

Dans les cas particuliers de l'α-pinène, du β-pinène et du carvomenthène, ils obtiennent, après réduction des oxydats bruts, les composés suivants :




O
CH2
OH
CH2OH

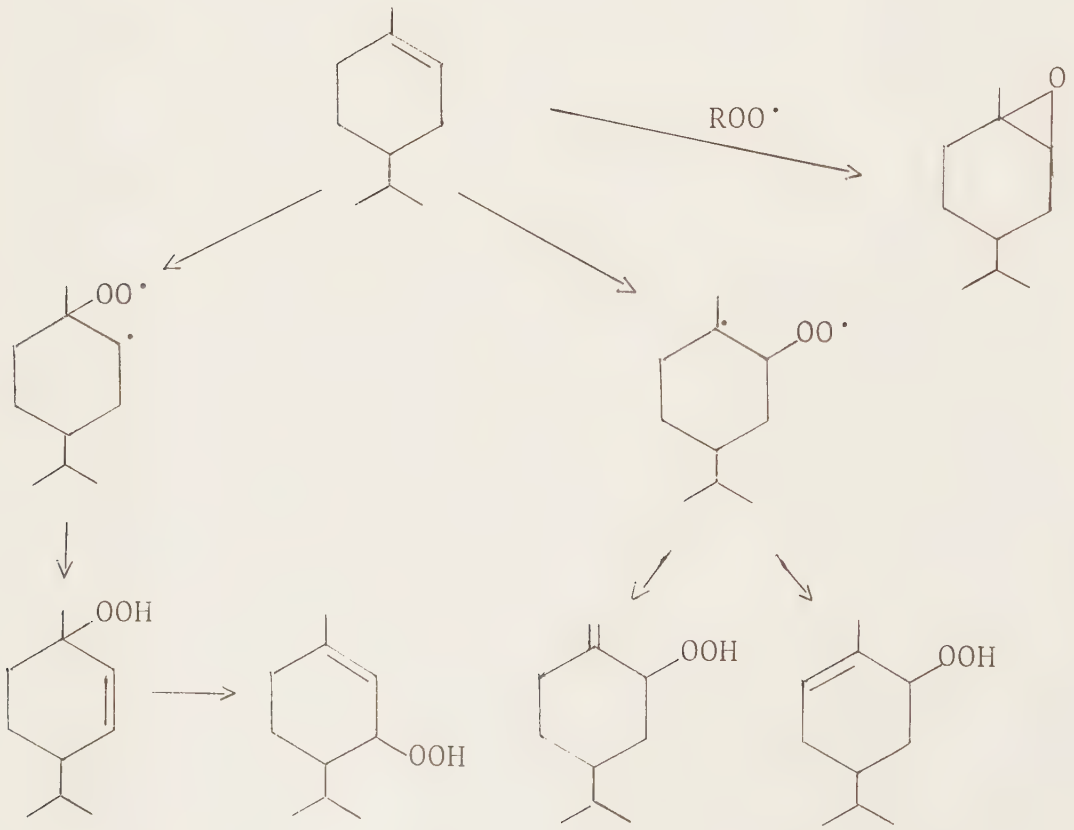

O
OH
HO
O

Autoxydations photosensibilisées

Le processus d'autoxydation est totalement différent si l'on introduit dans la réaction un photosensibilisateur tel que le bleu de méthylène ou la chlorophylle.

En série terpénique, SCHENCK ([18]) d'une part, KENNEY et FISHER ([19]) d'autre part, ont particulièrement étudié ce type de réaction et leurs résultats sont à peu près concordants.

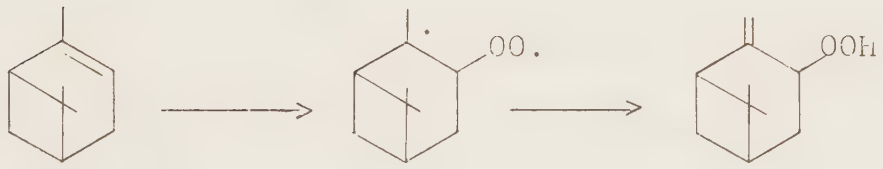
Dans le cas du carvomenthène, KENNEY et FISHER

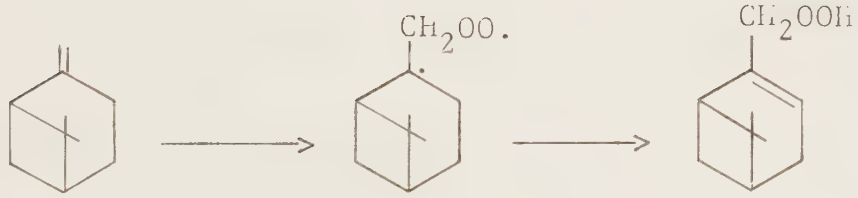


proposent pour expliquer la nature des hydroperoxydes obtenus, un mécanisme d'attaque de la molécule d'oxygène sur la double liaison. Cette attaque serait suivie d'une migration sur l'oxygène d'un atome d'hydrogène axial en position allylique par rapport à la double liaison, le transfert d'hydrogène et la migration de la double liaison se faisant probablement par un intermédiaire cyclique.

KENNEY et FISHER attribuent la formation du pipéritol à une isomérisation du p-menthène-2 ol-1 et celle de l'époxyde à l'addition d'un radical peroxy sur la double liaison du carvomenthène.

SCHENCK observe des résultats identiques, à l'exclusion de l'époxyde qu'il n'obtient pas. Ses résultats vont dans le même sens en ce qui concerne l'α et le β-pinène.





I.3. OXYDATION INITIEE EFFECTUEE EN MILIEU ANHYDRIDE ACETIQUE

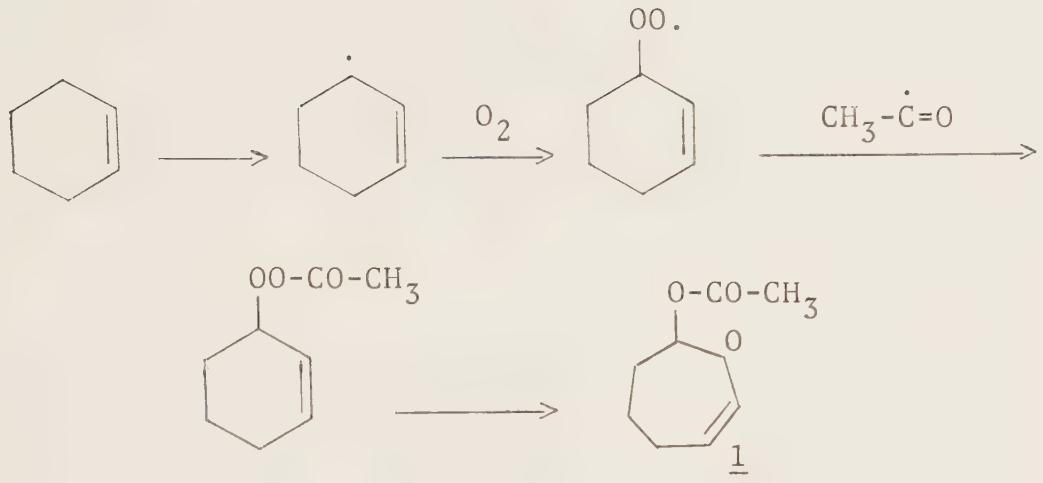
Lorsque l'oxydation des oléfines se fait en solution, certains solvants peuvent intervenir au cours de la réaction et influencer le mécanisme.

Ainsi SHINE et SNYDER ([20])([21]) ont oxydé quelques cyclènes en solution dans l'anhydride acétique, en présence d'un initiateur (lumière ultraviolette ou azobisisobutyronitrile). La nature des composés formés change considérablement.

A partir du cyclohexène, par exemple, ils obtiennent, en plus des produits normalement attendus d'après les mécanismes précédents,et de l'acétate de cyclohexyle, un composé nouveau, l'acétate de l'oxa-1 cycloheptène-6 yle-2, 1, dont ils expliquent la formation de la manière suivante :

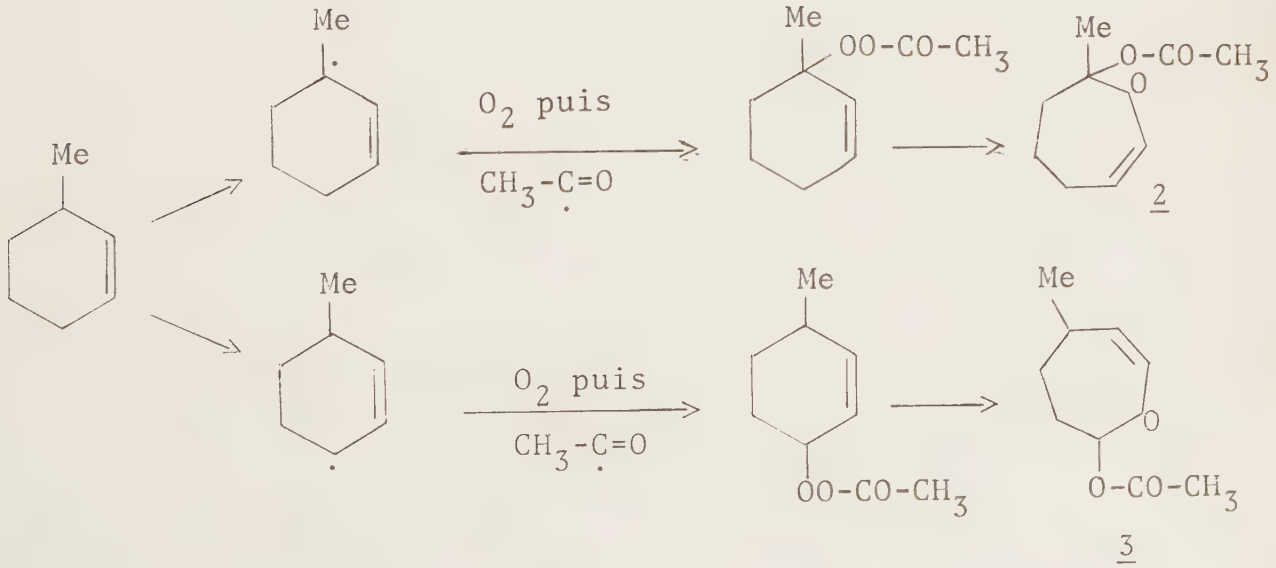
> la réaction débute par une attaque allylique ; la fixation d'une molécule d'oxygène sur le radical obtenu donne un nouveau radical peroxy qui réagit avec un radical $CH_3-\dot{C}=O$ présent dans le milieu ; le perester obtenu s'isomérise et donne naissance à une forme plus stable dans les conditions de la réaction.

SHINE et SNYDER ont pu isoler cet ester transposé 1 avec un rendement de l'ordre de 25 %.



1

A partir du méthyl-3 cyclohexène, ils obtiennent avec un rendement très faible (6 %) un mélange de deux produits : les acétates d'oxa-1 méthyl-2 cycloheptène-6 yle-2, 2, et d'oxa-1 méthyl-5 cycloheptène-6 yle-2, 3.



2

3

Ces auteurs ont également obtenu des composés analogues à partir du cyclopentène et de la tétraline, mais avec des rendements respectifs de l'ordre de 4 à 15 %.

Ils ont également montré que la formation de ces esters transposés se fait d'autant moins bien que l'oléfine de départ est plus encombrée.

Signalons qu'un brevet ([22]) décrit la préparation de tels esters α-éthers, dans des conditions à peu près identiques, notamment à partir du cyclohexène, du méthyl-3 cyclohexène, du cyclopentène, du méthyl cyclohexane et de la tétraline.

CHAPITRE II

PRESENTATION DES RESULTATS

Nous rapportons ici les résultats généraux des oxydations, par l'oxygène gazeux, des différentes oléfines étudiées, en milieu anhydride acétique et en présence d'un initiateur (lumière ultraviolette). Dans tous les cas, les produits obtenus sont de même nature : cétones, aldéhydes, époxydes, esters et peresters, ces derniers en faible quantité.

2.1. RESULTATS MACROSCOPIQUES (tableau I)

Le tableau 1 regroupe les résultats macroscopiques des oxydations effectuées à 60°C et à 80°C.

2.2. COMPOSITION DES DIFFERENTS MELANGES (tableaux 2 à 7)

Compte tenu des difficultés techniques rencontrées pour la séparation des dérivés carbonylés et des esters, nous avons préféré saponifier globalement chaque oxydat. Sur les mélanges saponifiés, les études chromatographiques sont plus faciles à réaliser ; c'est pourquoi nous donnons les tableaux de résultats après saponification des oxydats bruts. Les pourcentages sont évalués grâce à la chromatographie en phase vapeur.

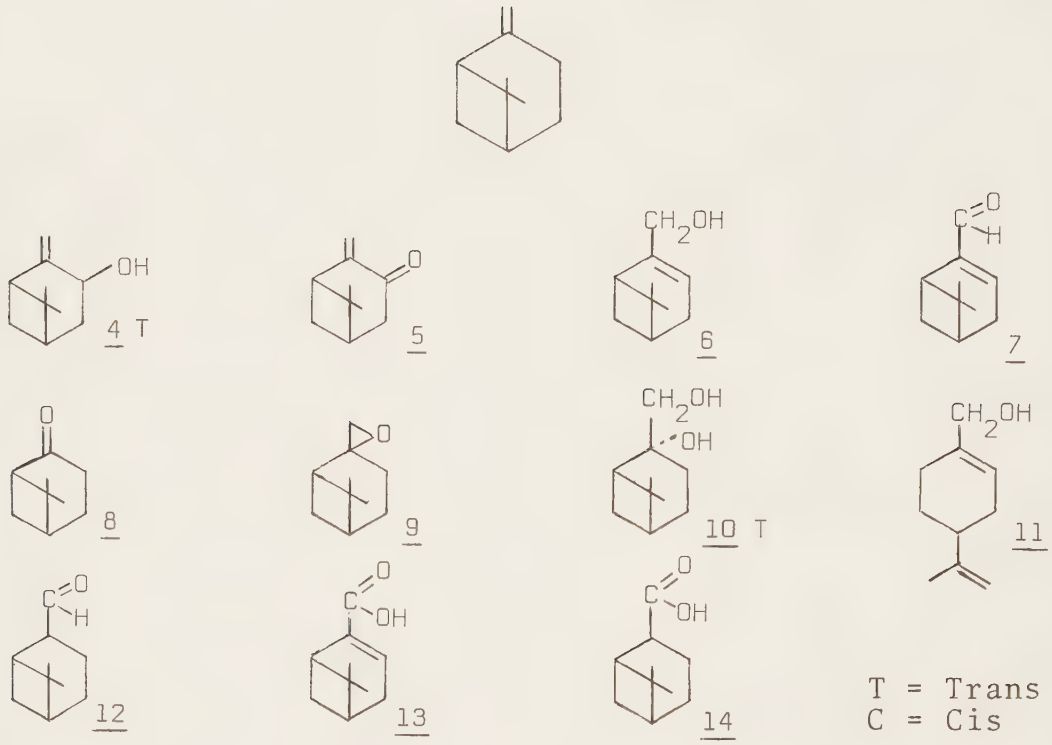
Note : d'une manière générale, nous adopterons pour les alcools et esters la terminologie suivante :

- un numéro seul désignera l'alcool
- le même numéro suivi de la lettre e désignera l'ester correspondant
- le même numéro suivi de la lettre p désignera le perester correspondant
- le même numéro suivi de la lettre α désignera l'ester α-éther correspondant.

On affectera à l'acétate d'oxa-1 cycloheptène-2 yle-6 le numéro 1.

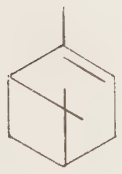
Hydrocarbure	80°C			60°C		
	1 mole →(g)	% ester	dont % perester	1 mole →(g)	% ester	dont % perester
β-pinène	55	80	14	10	65	23
α-pinène	16	80	5	8	60	9
carvomenthène	66	80	15	9	63	13
cyclohexène				13	70	2
méthylène cyclohexane				18	14	6

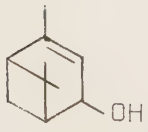
Tableau I



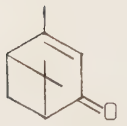
Trans-pinocarvéol	4	12 %
Pinocarvone	5	6 %
Myrténol	6	22 %
Myrténal	7	8 %
Nopinone	8	18 %
Epoxy-2,10 pinane	9	Traces
Trans-pinane diol-2,10	10	12 %
Alcool périllique	11	15 %
Myrtanal	12	Traces
Acide myrténique	13	Non dosé
Acide myrtanique	14	Non dosé

Tableau 2

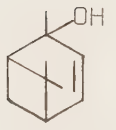




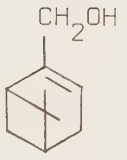
15 T



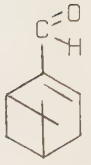
16



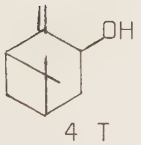
17 T



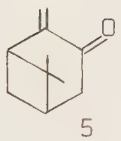
6



7

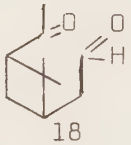


4 T

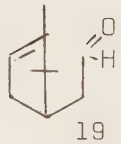


5

8

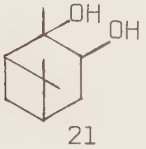


18

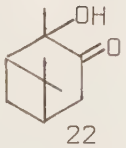


19

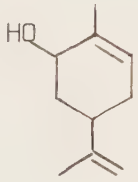
20



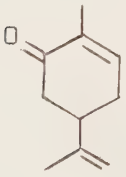
21



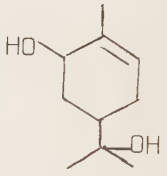
22



23 T



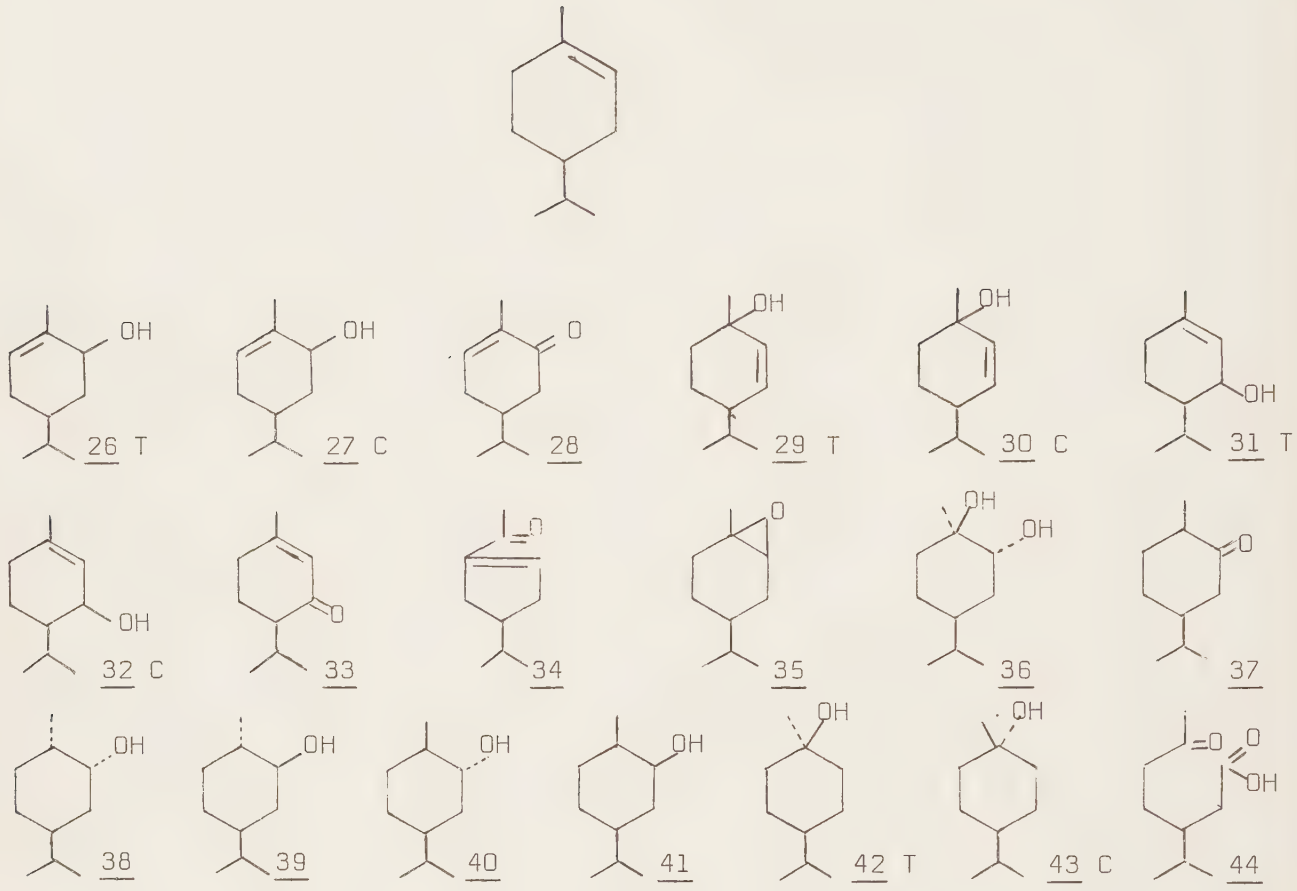
24



25

Trans-verbénol	15	24 %
Verbénone	16	4 %
Trans-pinène-3 ol-2	17	2 %
Myrténol	6	4 %
Myrténal	7	Traces
Trans-pinocarvéol	4	7 %
Pinocarvone	5	2 %
Nopinone	8	2 %
Aldéhyde pinonique	18	Traces
Aldéhyde campholénique	19	2 %
Epoxy-2,3 pinane	20	17 %
Pinane diol-2,3	21	1 %
Hydroxypinocamphone	22	Traces
Trans-carvéol	23	13 %
Carvone	24	Traces
Sobérol	25	2 %

Tableau 3

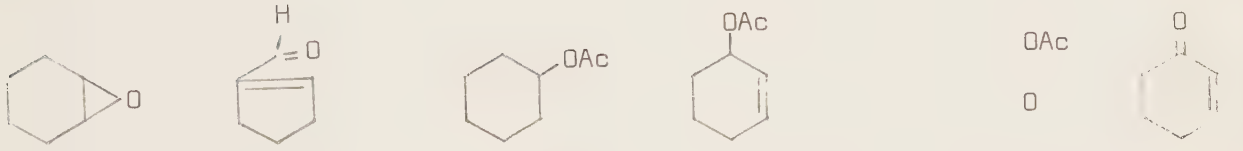


Trans-carvotanacétol	26	10%	Hydroxy-1 néocarvomenthol	36	18%
Cis-carvotanacétol	27	4%	Carvomenthone	37	Traces
Carvotanacétone	28	13%	Néocarvomenthol	38	1%
Trans-p-menthène-2 ol-1	29	3%	Carvomenthol	39	1%
Cis-p-menthène-2 ol-1	30	2%	Isocarvomenthol	40	1%
Trans-pipéritol	31	3%	Néoisocarvomenthol	41	1%
Cis-pipéritol	32	1%	Trans-p-menthanol-1	42	2%
Pipéritone	33	4%	Cis-p-menthanol-1	43	1%
Acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène	34	17%	Acide isoPr-3 céto-6 heptanoïque	44	Non dosé
Epoxy-1,2 p-menthane	35	6%			

Tableau 4

Pour le cyclohexène, il est nécessaire de donner les résultats de l'oxydation en plus des tableaux habituels. Nous en verrons l'explication ultérieurement.

Oxydat

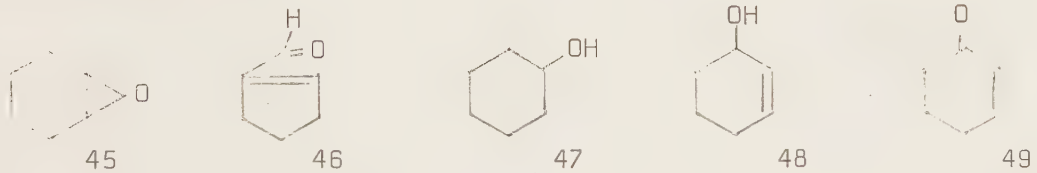


45 46 47e 48e 1 49

Epoxy-1,2 cyclohexane	45	3 %
Cyclopentène carboxaldéhyde	46	1 %
Acétate de cyclohexyle	47e	6 %
Acétate de cyclohexényle	48e	9 %
Acétate d'oxa-1 cycloheptène-6 yle-2	1	60 %
Cyclohexénone	49	9 %

Tableau 5

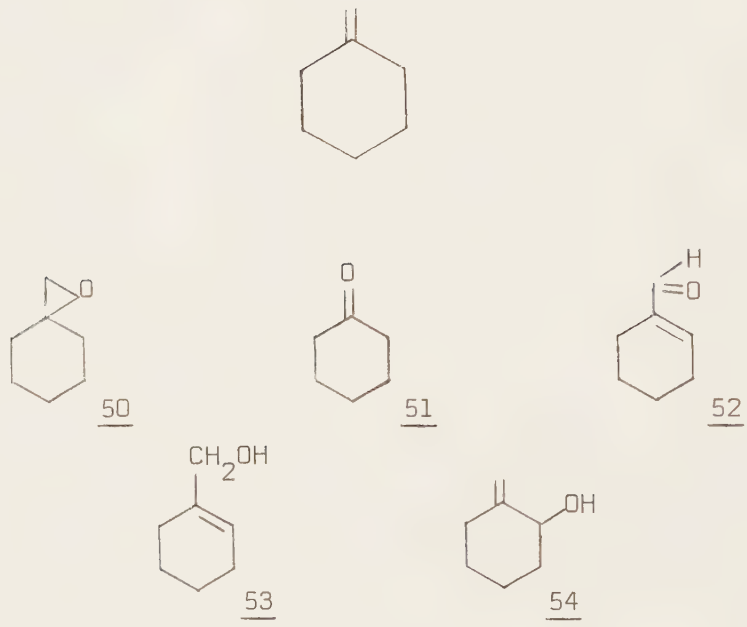
Oxydat saponifié



45 46 47 48 49

Epoxy-1,2 cyclohexane	45	5 %
Cyclopentène carboxaldéhyde	46	45 %
Cyclohexanol	47	12 %
Cyclohexénol	48	15 %
Cyclohexénone	49	12 %

Tableau 6



50 51 52 53 54

Oxa-1 spiro(2,5)-octane	50	16 %
Cyclohexanone	51	56 %
Cyclohexène carboxaldéhyde	52	4 %
Cyclohexène-1 méthanol	53	8 %
Méthylène-2 cyclohexanol	54	12 %

Tableau 7

CHAPITRE III

ANALYSE DES RESULTATS

La formation des composés obtenus par oxydation initiée des oléfines en milieu anhydride acétique s'interprête généralement par l'intervention de deux mécanismes compétitifs :

- élimination d'un atome d'hydrogène allylique conduisant à des esters ou des cétones insaturés,
- addition sur la double liaison conduisant à des époxydes et des produits de clivage.

De plus, l'action des peracides formés au cours des réactions d'oxydation est responsable de la présence de certains dérivés.

Nous allons développer et discuter chacun des mécanismes précédemment évoqués. Nous verrons successivement :

3.1. Attaque radicalaire allylique
3.2. Addition sur la double liaison
3.3. Action des peracides
3.4. Formation des peresters

3.I. ATTAQUE RADICALAIRE ALLYLIQUE
MECANISME A

Elle permet d'expliquer la présence :

- de certains esters d'une part,
- de cétones et d'aldéhydes d'autre part, ces aldéhydes pouvant conduire à des acides.

La réaction débute par l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur l'atome de carbone en α de la double liaison et donne naissance à un radical allylique (fig. 1) :

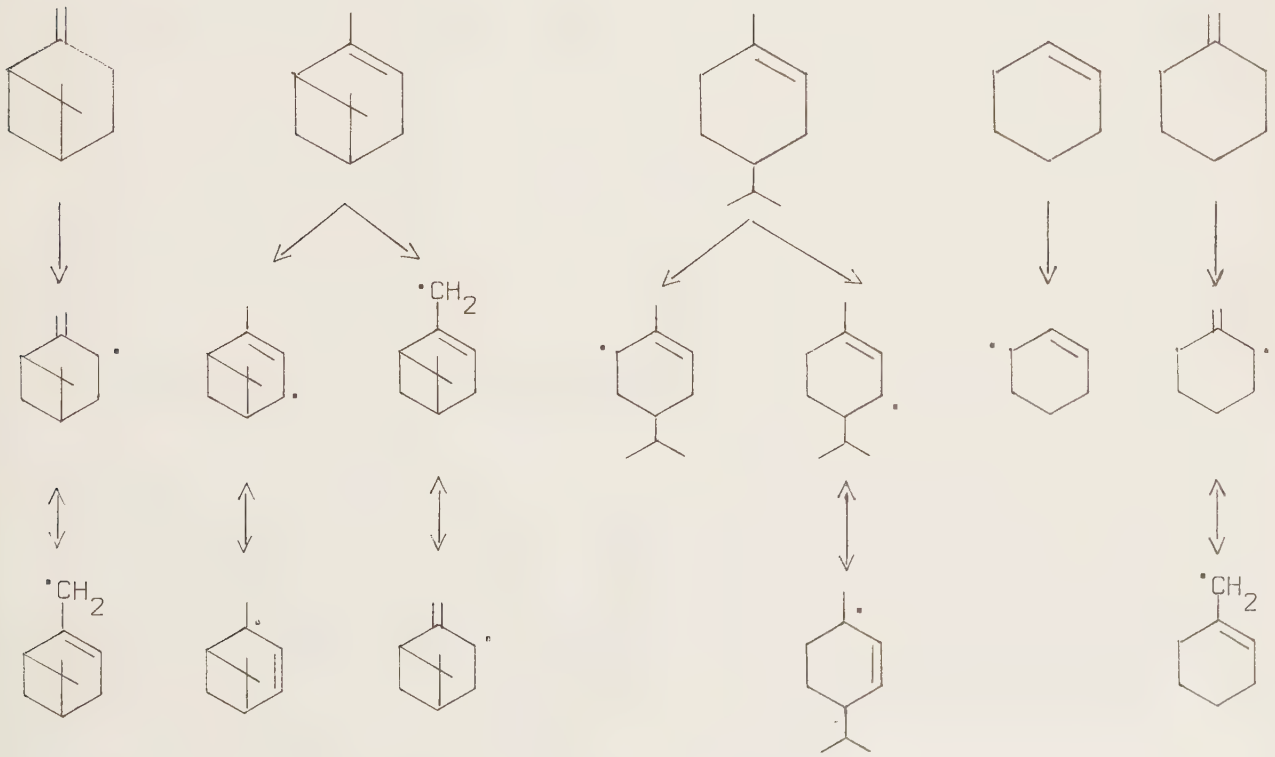


Figure I

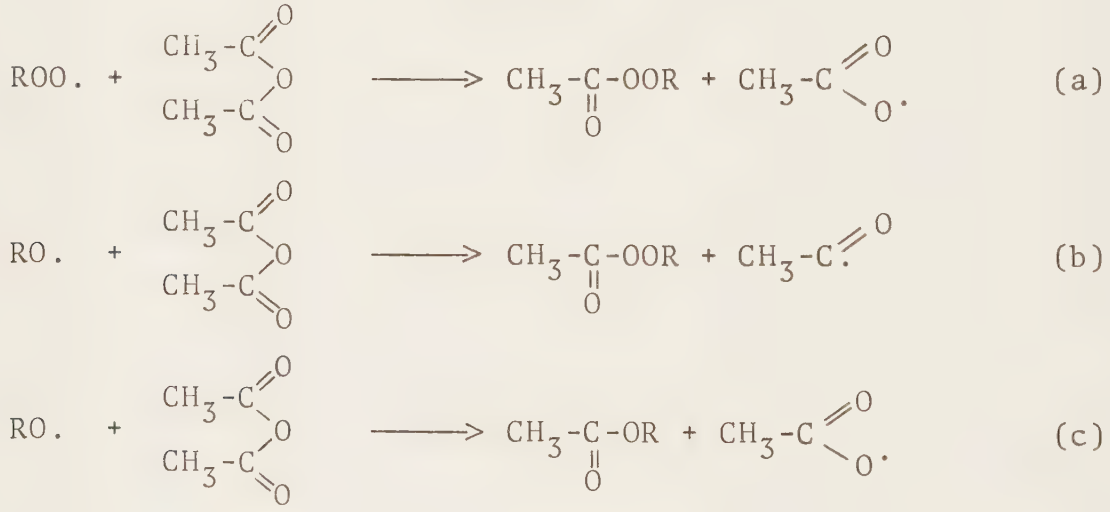
Si de manière générale, on appelle R. un quelconque des radicaux écrits ci-dessus, R. conduit par fixation d'une molécule d'oxygène à un radical peroxy puis alcoxy :

$$R. + O_2 \longrightarrow ROO.$$

$$2\ ROO. \longrightarrow 2\ RO. + O_2$$

3.I.I. FORMATION D'ESTERS

Par analogie avec la réaction (a) proposée par SHINE et SNYDER ([20]) pour expliquer la formation de peracétates, on peut également envisager les réactions (b) et (c) qui conduisent à des peracétates et à des acétates. Par saponification les esters donnent les alcools correspondants. Nous étudierons ultérieurement l'évolution des peresters.



(a)

(b)

(c)

Il semble que la réaction (c) soit prépondérante car l'indice de peroxyde de tous les oxydats est faible, et nous verrons que les composés susceptibles de prendre naissance à partir des peresters ont été isolés en quantité peu importante, sauf dans le cas du cyclohexène.

Le mécanisme proposé serait donc responsable de la présence des acétates groupés dans le tableau 8.

Oléfine	Esters obtenus par attaque radicalaire allylique	N°
β-pinène	Acétate de trans-pinocarvyle Acétate de myrtényle	4e 6e
α-pinène	Acétate de trans-verbényle Acétate de trans-pinène-3 yle-2 Acétate de myrtényle Acétate de trans-pinocarvyle	15e 17e 6e 4e
Carvomenthène	Acétates de carvotanacétyle Acétates de pipérityle Acétates de p-menthène-2 yle-1	26e-27e 31e-32e 29e-30e
Cyclohexène	Acétate de cyclohexényle	48e
Méthylène cyclohexane	Acétate de méthylène-2 cyclohexyle Acétate du cyclohexène-1 méthanol	54e 53e

Tableau 8

Notons que dans le cas du carvomenthène seulement, tous les stéréoisomères envisageables sont présents. Il n'en est pas de même pour l'α-et le β-pinène où la gêne stérique due au pont gem-diméthylé semble s'opposer dans nos conditions expérimentales, à la formation d'acétates de cis-pinocaryle, 55e, de cis-verbényle, 56e, et de cis-pinène-3 yle-2, 57e.

Remarque

En aucun cas, nous n'avons observé de coupure de l'anhydride acétique au niveau d'une liaison C-H, comme cela a été remarqué dans le cas des additions radicalaires [23][24]. En effet, nous n'avons pas mis en évidence les produits qui en résulteraient.

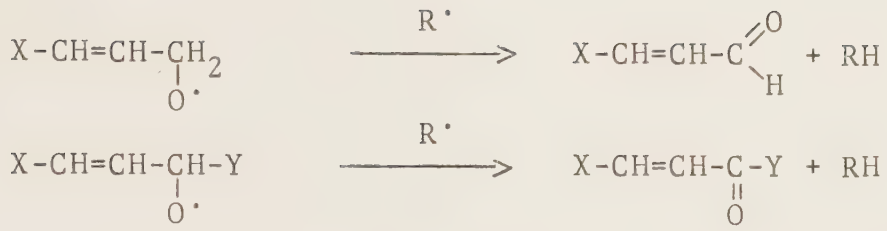
Ceci n'est pas anormal. En effet, ce type d'addition s'effectue avec un rendement de 20 % et dans des conditions bien particulières, différentes des nôtres :

- le mélange anhydride acétique-β-pinène est chauffé à 150°C en présence de peroxyde de di-t-butyle,
- le rapport molaire anhydride/oléfine utilisé est égal à 10/1 (nous opérons dans les proportions 2/1).

3.I.2. FORMATION DE DERIVES CARBONYLES

Ils peuvent se former à partir des radicaux RO. par élimination d'un atome d'hydrogène. Les radicaux RO. existant dans le milieu peuvent s'écrire :

$$X\text{-}CH{=}CH\text{-}\underset{\displaystyle O^{\cdot}}{\underset{|}{CH_2}} \qquad \text{et} \qquad X\text{-}CH{=}CH\text{-}\underset{\displaystyle O^{\cdot}}{\underset{|}{CH}}\text{-}Y$$



Pour chacune des oléfines, ce mécanisme conduirait aux produits rassemblés dans le tableau 9.

Oléfine	Dérivés carbonylés obtenus par attaque radicalaire allylique	N°
β-pinène	Pinocarvone Myrténal	5 7
α-pinène	Verbénone Myrténal Pinocarvone	16 7 5
Carvomenthène	Carvotanacétone Pipéritone	28 33
Cyclohexène	Cyclohexènone	49
Méthylène cyclohexane	Méthylène-2 cyclohexanone Cyclohexène carboxaldéhyde	58 52

Tableau 9

Tous ces dérivés carbonylés existent effectivement, à l'exclusion de la méthylène-2 cyclohexanone, 58, absente des produits d'oxydation du méthylène cyclohexane ; pour cette dernière, une raison fondamentale semble être la facilité avec laquelle cette cétone se dimérise([25]).

3.2. ADDITION SUR LA DOUBLE LIAISON MECANISME B

Nous verrons particulièrement l'addition sur la double liaison :

- de radicaux peroxy
- de radicaux acétoxy.

3.2.I. ADDITION DES RADICAUX PEROXY

Après avoir déterminé les types de produits qu'il est logique d'attendre par le mécanisme proposé (époxydes et dérivés carbonylés), nous étudierons successivement les problèmes relatifs à chacun d'eux.

3.2.I.I. Schéma réactionnel. Produits attendus.

La formation de certains aldéhydes, cétones ou époxydes, mis en évidence dans les oxydats, ne peut s'expliquer par le mécanisme précédemment exposé. Il est nécessaire de faire appel à un nouveau mécanisme, déjà signalé, qui consisterait en une addition de radicaux peroxy sur la double liaison de l'oléfine. Ce mécanisme, développé par plusieurs auteurs, a été démontré particulièrement par MAYO dont les études ont porté sur de nombreuses oléfines.

a) Schéma proposé par MAYO ([26])

Ce schéma a été établi à partir du styrène mais il s'applique aux oléfines de tous types.

Un radical allylique, R. dans la terminologie précédemment adoptée, fixerait une molécule d'oxygène pour conduire à un radical peroxy ROO. qui, à son tour, pourrait s'additionner sur une molécule d'oléfine.

$$R. + O_2 \longrightarrow ROO. \qquad (d)$$

$$ROO. + \text{>C=C<} \longrightarrow ROO\text{–C–C}\cdot \qquad (e)$$

Les radicaux formés par la voie (e) pourraient :

- soit se décomposer
- soit réagir successivement selon (d) puis (e), si bien qu'il existerait dans le milieu des radicaux polyperoxy de longueurs inégales (M ~~~) se terminant soit par une unité monomère, soit par une unité peroxyde :

$$MOO\text{–C–C}\cdot \qquad \text{et} \qquad MO(O\text{–C–C–}O)O\cdot$$

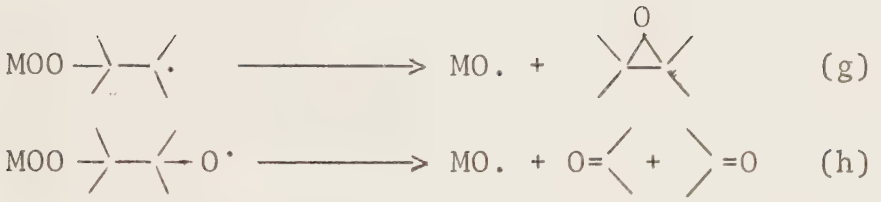
Deux radicaux de forme générale ΣOO. pouvant donner naissance à deux radicaux ΣO. avec élimination d'une molécule d'oxygène,

$$2\Sigma OO. \longrightarrow 2\Sigma O. + O_2 \qquad (f)$$

il y aurait également dans le milieu des radicaux

$$MOO\text{–C–C–}O.$$

MAYO signale que pour les oléfines aisément polymérisables, les chaînes M peuvent être très importantes, mais que pour les oléfines moins réactives, cette réaction de polymérisation s'arrête assez rapidement aux premiers termes de l'addition, au profit de la décomposition de radicaux de la forme Σ. et ΣO..



b) Transposition de ce schéma aux oléfines étudiées : fig. 2 à 6

Si on transpose ce mécanisme à chacune des oléfines étudiées, on peut prévoir les produits qui doivent se former.

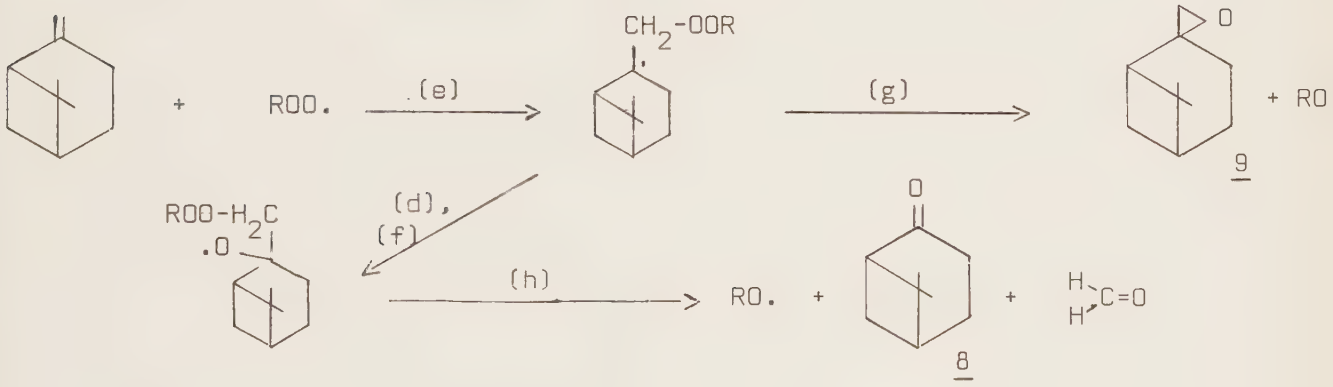


Figure 2

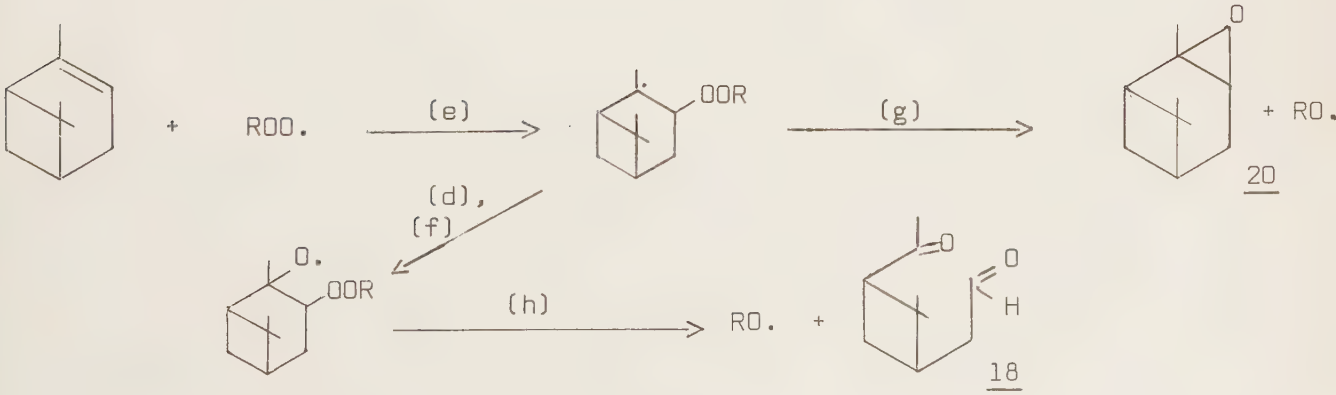


Figure 3

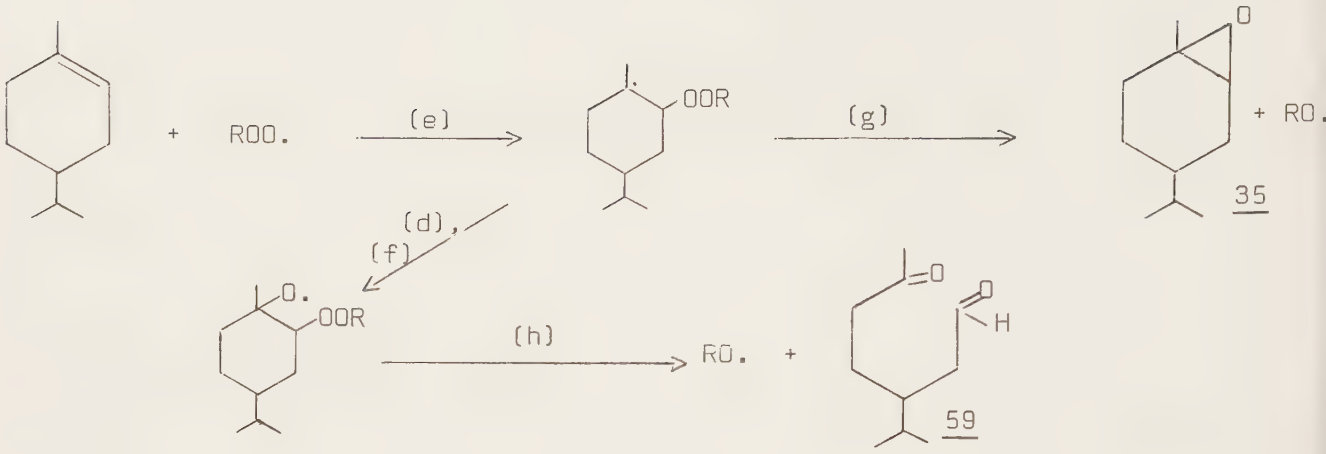


Figure 4

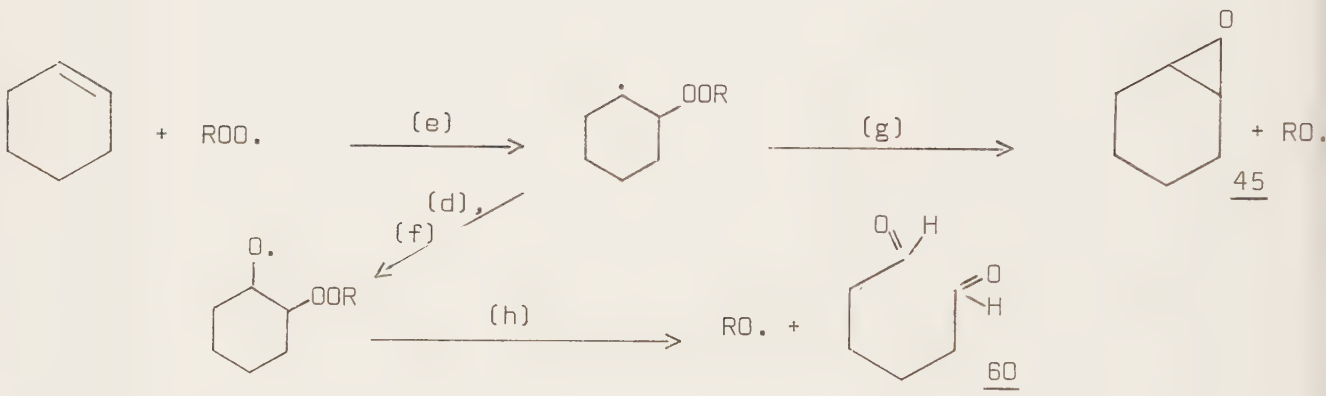


Figure 5

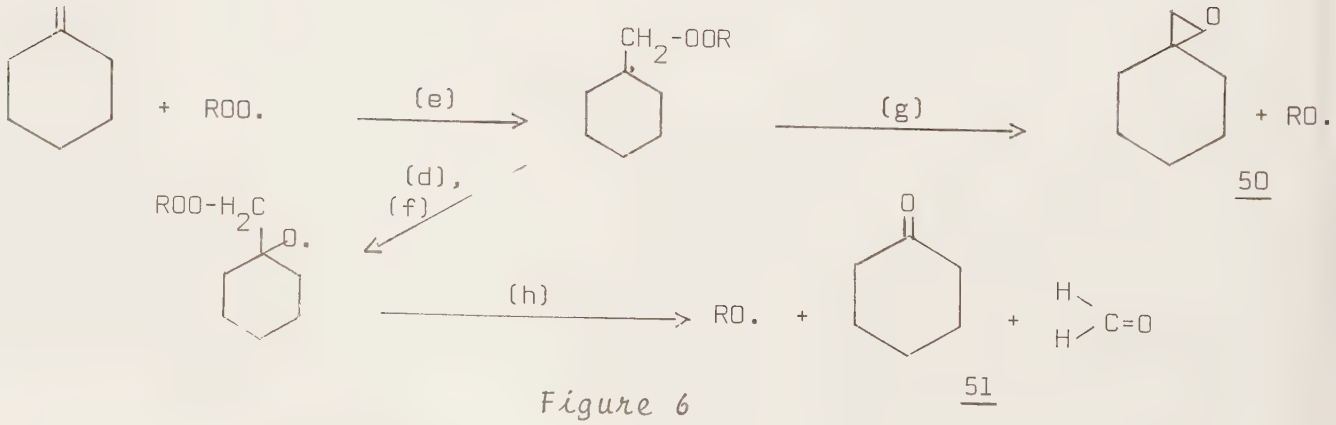


Figure 6

c) Résumé

Le tableau 10 regroupe les produits susceptibles de se former à partir des oléfines étudiées.

Oléfine	Produits attendus par addition de radicaux peroxy	N°
β-pinène	Epoxy-2,10 pinane Nopinone Formaldéhyde	9 8
α-pinène	Epoxy-2,3 pinane Aldéhyde pinonique	20 18
Carvomenthène	Epoxy-1,2 p-menthane Isopropyl-3 céto-6 heptanal	35 59
Cyclohexène	Epoxy-1,2 cyclohexane Adipaldéhyde	45 60
Méthylène cyclohexane	Oxa-1 spiro(2,5)octane Cyclohexanone Formaldéhyde	50 51

Tableau 10

Tous ces produits sont effectivement présents dans les oxydats, à l'exception de l'époxy-2,10 pinane, 9, de l'isopropyl-3 céto-6 heptanal, 59, et de l'adipaldéhyde, 60. Ceci ne veut pas dire que ces produits ne se forment pas au

cours de l'oxydation ; ils peuvent se former et subir des transformations.

Inversement, certains produits du tableau 10 peuvent ne pas provenir intégralement des réactions envisagées ; c'est le cas par exemple de la nopinone (cf. § 3.4.) et des époxydes (cf. § 3.3.).

3.2.1.2. *Formation des époxydes*

a) Résultats expérimentaux

Le tableau 11 donne les pourcentages d'époxydes obtenus à partir de chaque oléfine ; ces pourcentages sont mesurés sur les mélanges saponifiés.

Epoxy-2,10 pinane	9	Traces
Epoxy-2,3 pinane	20	17 %
Epoxy-1,2 p-menthane	35	6 %
Epoxy-1,2 cyclohexane	45	3 %
Oxa-1 spiro(2.5) octane	50	16 %

Tableau II

Le tableau 12 regroupe les résultats d'autres auteurs concernant les proportions d'époxydes formés au cours d'oxydations initiées, effectuées avec ou sans solvant.

	Oléfine	Epoxyde	%	Référence
Sans solvant	β-pinène	9	Mise en évidence non quantitative	BAIN ([16])
	α-pinène	20	28	BAIN ([16])
	carvomenthène	35	16	BAIN ([17])
	cyclohexène	45	0,9	MAYO ([27])
	méthylène cyclohexane	50	4	MAYO ([27])
Avec Anhydride acétique	cyclohexène	45	*	SHINE et SNYDER ([20])

Tableau 12

* Notons que,dans des conditions identiques aux nôtres, SHINE et SNYDER ne signalent pas la présence de l'époxy-1,2 cyclohexane.

b) Evolution des époxydes dans les conditions opératoires

Une explication de la divergence de nos résultats sur le β-pinène avec ceux de BAIN peut être celle-ci : l'époxy-2,10 pinane formé transitoirement est instable dans le milieu réactionnel

En effet, un échantillon d'époxy-2,10 pinane, en solution dans l'anhydride acétique, soumis à l'action conjuguée de la lumière ultraviolette et de l'oxygène, à 80°C, pendant 10 heures se transforme intégralement.

Cette hypothèse ayant été vérifiée, des essais de transformations ont été systématiquement effectués sur les quatre autres époxydes. Voici les résultats macroscopiques (tableau 13).

Epoxyde	N°	% de transformation
Epoxy-2,10 pinane	9	100
Epoxy-2,3 pinane	20	32
Epoxy-1,2 p-menthane	35	0
Epoxy-1,2 cyclohexane	45	0
Oxa-1 spiro(2.5) octane	50	0

Tableau 13

Pour les époxy-2,10 et -2,3 pinane, les produits de la transformation sont groupés dans les tableaux 14 et 15. L'identification a été effectuée après saponification.

Epoxy-2,10 pinane		
Nopinone	8	20 %
Myrtanal	12	2 %
Myrténol	6	25 %
Alcool périllique	11	13 %
Pinane diol-2,10	10	39 %

Tableau 14

Epoxy-2,3 pinane		
Aldéhyde campholénique	19	10 %
Trans-pinocarvéol	4	34 %
Trans-carvéol	23	34 %
Sobrérol	25	4 %

Tableau 15

D'après les tableaux 3, 13 et 15, on peut déterminer que la quantité d'époxy-2,3 pinane initialement formée est de l'ordre de 25 %. Le tiers seulement de cette quantité (soit 8 %) se transforme.

Il n'est pas possible de faire le même calcul pour l'époxy-2,10 pinane, étant donné que sa transformation est intégrale.

Remarque

D'autres auteurs ont étudié l'évolution de ces époxydes en présence d'anhydride acétique.

- KERGOMARD ([28]) a obtenu, par chauffage à reflux prolongé de l'époxy-2,10 pinane dans un mélange anhydride-acide acétique, puis pyrolyse, le myrtanal et l'acétate de l'alcool périllique.

- ARBUZOV ([29]), par addition de l'époxy-2,3 pinane à l'anhydride acétique porté à ébullition, obtient des résultats identiques aux nôtres. Il propose, pour expliquer cette réaction, un mécanisme ionique débutant par la scission hétérolytique de l'anhydride.

c) Schéma possible de l'évolution des époxydes.

On peut schématiser pour les époxy-2,10 et -2,3 pinane le mécanisme d'ARBUZOV de la manière suivante (fig. 7 et 8).

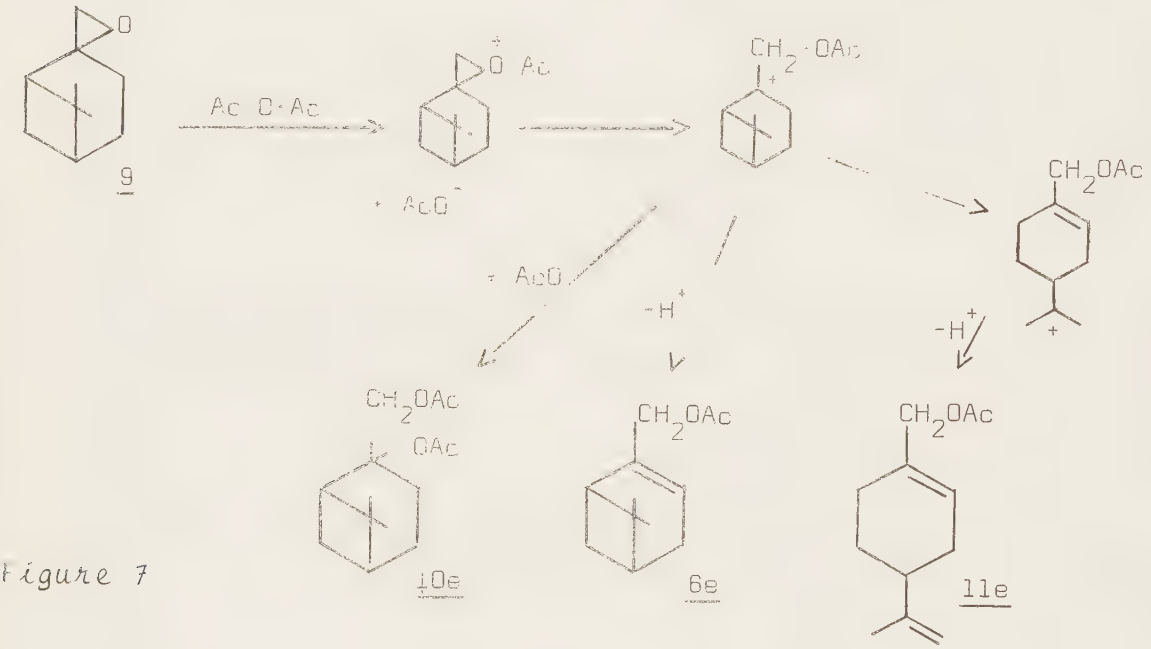


Figure 7

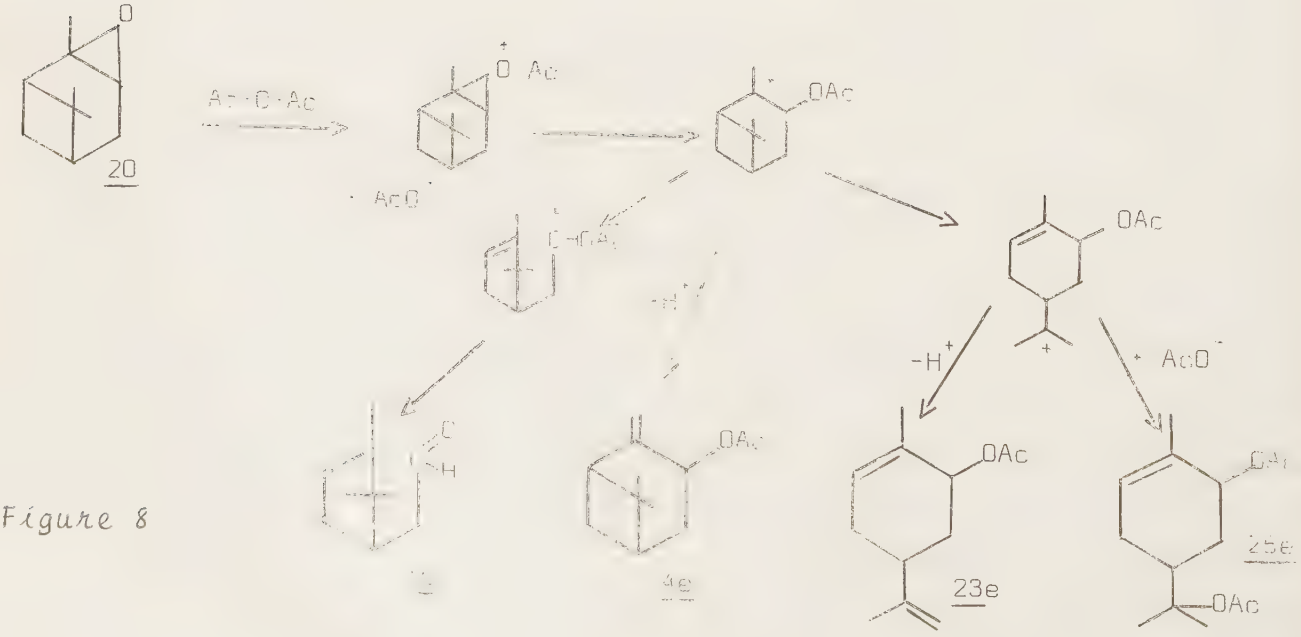


Figure 8

c) Résumé

Cette étude montre bien qu'en ce qui concerne le β-pinène, la divergence de nos résultats avec ceux des autres auteurs n'est qu'apparente : il y a formation initiale d'époxyde, mais celui-ci est immédiatement transformé.

Dans le tableau 16, sont regroupés les produits qui peuvent être obtenus suivant ce mécanisme d'addition (réaction g). Il faut signaler cependant que, pour tous ces produits, il existe un autre mode de formation (cf § 3.3.).

Oléfine	Produits obtenus par addition des radicaux peroxy (réaction g)	N°
β-pinène	Nopinone Acétate de myrtényle Acétate de l'alcool périllique Diacétate du pinane diol-2,10 Myrtanal	8 6e 11e 10e 12
α-pinène	Epoxy-2,3 pinane Aldéhyde campholénique Acétate de trans-pinocarvyle Acétate de trans-carvyle Acétate de sobréryle	20 19 4e 23e 25e
Carvomenthène	Epoxy-1,2 p-menthane	35
Cyclohexène	Epoxy-1,2 cyclohexane	45
Méthylène cyclohexane	Oxa-1 spiro(2.5) octane	50

Tableau 16

3.2.1.3. *Formation de dérivés carbonylés*

Signalons que pour les dérivés carbonylés dont il est question, il existe deux principaux modes de formation : celui que nous allons exposer dans ce paragraphe (réaction h) et un second, dont nous parlerons ultérieurement (§ 3.4.). Les cétones et aldéhydes formés par cette deuxième voie ne sont mis en évidence qu'après la saponification des mélanges réactionnels. Nous ne raisonnerons donc ici, que sur les *oxydats bruts*.

a) Dérivés carbonylés attendus : tableau 17

Oléfine	Dérivés carbonylés attendus par addition de radicaux peroxy (réaction h)	N°
β-pinène	Nopinone * Formaldéhyde	8
α-pinène	Aldéhyde pinonique	18
Carvomenthène	Isopropyl-3 céto-6 heptanal	59
Cyclohexène	Adipaldéhyde	60
Méthylène cyclohexane	Cyclohexanone Formaldéhyde	51

Tableau 17

(*) Dans le paragraphe 3.2.1.2., on a vu que la nopinone est un produit de la transformation de l'époxy-2,10 pinane, instable dans les conditions opératoires.

b) Cétones

La formation de la nopinone à partir du β-pinène, et de la cyclohexanone à partir du méthylène cyclohexane s'accompagne également de celle de formaldéhyde (réaction (h)). La mise en évidence de ce dernier parmi les gaz entraînés par le courant d'oxygène au cours des réactions n'est pas une preuve suffisante pour admettre ce mécanisme, la photolyse de l'anhydride acétique conduisant également au formaldéhyde ([30]).

Oxydation en absence d'anhydride acétique

Une expérience a donc été réalisée - dans le cas du β-*pinène* uniquement - en absence d'anhydride acétique, tous les autres facteurs restant identiques ; au cours de cette expérience, la nopinone et le formaldéhyde sont mis en évidence.

Ce résultat montre bien l'intervention du mécanisme B, et particulièrement de la réaction (h).

La réaction (g) qui conduit à l'époxyde, puis à la nopinone n'intervient que très faiblement. En effet :

1°) Nous avons montré que, dans ces conditions, c'est à dire en absence d'anhydride, il ne se forme que peu d'époxyde.

2°) Par ailleurs un échantillon pur d'époxyde, traité pendant 10 heures par l'oxygène sous l'influence de la lumière ultraviolette, à 80°C, n'est que partiellement transformé (50 %). Parmi les produits formés, il y a 10 % de nopinone (tableau 18).

Echantillon	Conditions	% transformation	Résultats partiels après élimination du produit de départ
β-pinène	O_2 - U.V. 80°C-10h.	37 %	8 % nopinone traces d'époxyde
Epoxy-2,10 pinane	O_2 - U.V. 80°C-10h.	50 %	10 % nopinone

Tableau 18

On voit donc que le pourcentage d'époxy-2,10 pinane initialement formé par l'intervention de la réaction (g) lorsqu'on opère sans anhydride acétique est faible et que cet époxyde ne peut donner qu'une quantité négligeable de nopinone.

La proportion de nopinone formée suivant la réaction (h) a pu être calculée (§ 3.4.). Nous verrons qu'elle est de l'ordre de 14 %.

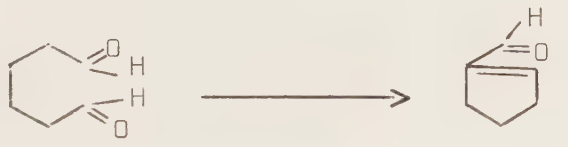
Des expériences analogues n'ont pas été effectuées à partir du *méthylène cyclohexane*, mais nos conclusions ne sont pas différentes des précédentes. En effet, MAYO et VAN SICKLE ([27]), par oxydation en absence de solvant, ont également montré la formation de cyclohexanone, 51, et de formaldéhyde.

c) Céto-aldéhydes et dialdéhyde

Il s'agit de l'aldéhyde pinonique, 18, de l'isopropyl-3 céto-6 heptanal, 59, et de l'adipaldéhyde, 60, que l'on peut attendre parmi les produits d'oxydation de l'α-pinène, du carvomenthène et du cyclohexène.

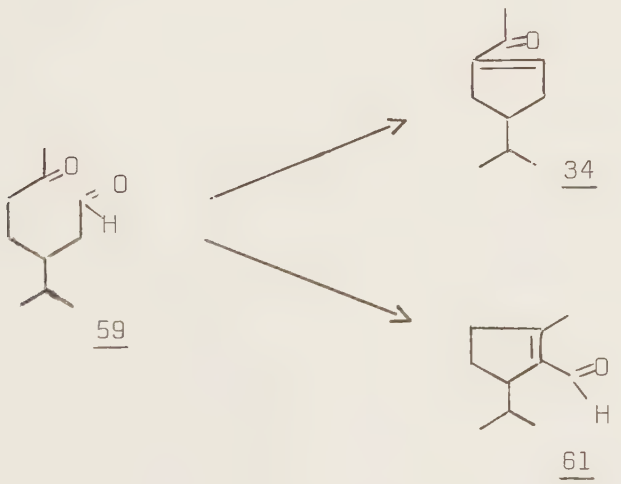
- *Evolution possible des dérivés attendus*

Si l'on se réfère aux travaux de SHINE et SNYDER ([20]) relatifs au cyclohexène, l'adipaldéhyde, 60, se cyclise partiellement en cyclopentène carboxaldéhyde, 46, par élimination d'une molécule d'eau :



60 46

Pour l'isopropyl-3 céto-6 heptanal, 59, on pourrait donc attendre de la même manière, deux dérivés : l'acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène, 34, et le formyl-1 méthyl-2 isopropyl-5 cyclopentène, 61, ([31]).



59 34 61

Dans le cas de l'aldéhyde pinonique, 18, une telle cyclisation avec élimination d'eau ne peut être envisagée, étant donné la structure de ce céto-aldéhyde.

- *Résultats expérimentaux*

Dans les oxydats bruts, seuls l'aldéhyde pinonique, 18, l'acétyl 1 isopropyl-4 cyclopentène, 34 et le cyclopentène carboxaldéhyde, 46, sont présents, et ceci, à l'état de traces simplement (tableau 19).

β-pinène	Aldéhyde pinonique	18	Traces
Carvomenthène	Isopropyl-3 céto-6 heptanal	59	0 %
	Acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène	34	Traces
	Formyl-1 méthyl-2 isopropyl-5 cyclopentène	61	0 %
Cyclohexène	Adipaldéhyde	60	0 %
	Cyclopentène carboxaldéhyde	46	Traces

Tableau 19

Il semblerait donc que la réaction (h) n'intervienne que très peu au cours des oxydations puisque les produits auxquels elle conduit n'existent qu'à l'état de traces. Cependant on ne peut être aussi formel ; en effet, parmi les dérivés acides formés au cours des oxydations du carvomenthène et du cyclohexène, on trouve respectivement les acides isopropyl-3 céto-6 heptanoïque, 44, et adipique, 62. On peut donc admettre que les aldéhydes attendus s'oxydent plus rapidement qu'ils ne se cyclisent dans les conditions de la réaction.

- *Etude particulière à l'isopropyl-3 céto-6 heptanal*

Un échantillon d'isopropyl-3 céto-6 heptanal a été soumis à un traitement identique à celui que subissent les oléfines de départ. Il est intégralement transformé, d'une part en acide isopropyl-3 céto-6 heptanoïque, 44, d'autre part en produits dont la formation s'explique par l'intervention d'un mécanisme analogue à celui proposé pour rendre compte des résultats de l'oxydation initiée du benzaldéhyde en présence d'anhydride acétique ([32]) (fig. 9).

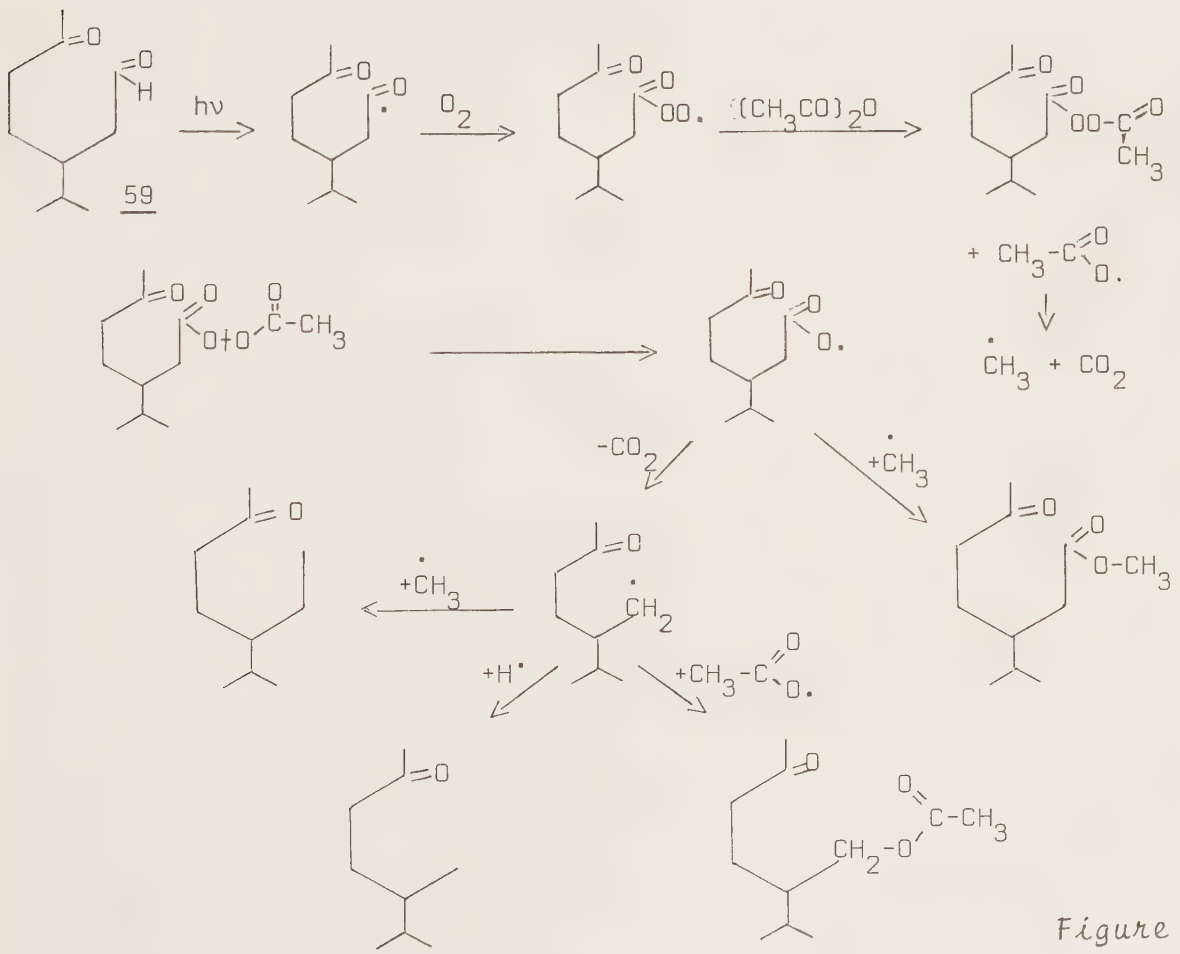


Figure 9

La présence de tous ces dérivés a été mise en évidence et effectivement décelée dans les produits de réaction du carvomenthène. Nous ne les avons pas mentionnés dans les tableaux de résultats car ce sont des produits secondaires de la réaction, formés en relativement faible quantité.

d) Résumé

En conclusion, les dérivés carbonylés obtenus au cours des oxydations, selon un mécanisme d'addition sur la double liaison suivi de clivage au niveau de cette double liaison, sont groupés dans le tableau 20.

Oléfine	Dérivés carbonylés obtenus par addition de radicaux peroxy (réaction h)	N°
β-pinène	Nopinone	8
α-pinène	Aldéhyde pinonique (traces)	18
Carvomenthène	Acide isopropyl-3 céto-6 heptanoïque*	44
	Acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène (traces)	34
Cyclohexène	Acide adipique *	62
	Cyclopentène carboxaldéhyde (traces)	46
Méthylène cyclohexane	Cyclohexanone	51

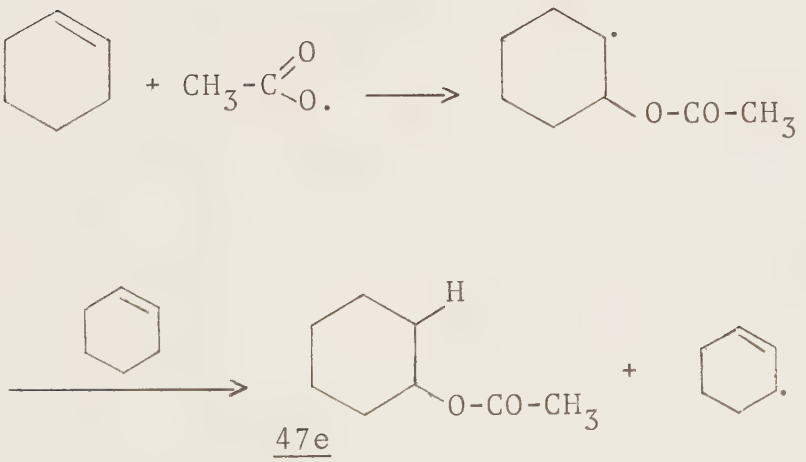
Tableau 20

* Nous n'avons pas dosé les acides formés.

3.2.2. ADDITION DE RADICAUX ACETOXY

SHINE et SNYDER ([20]) obtiennent lors de l'oxydation du cyclohexène des acétates saturés que nous avons également mis en évidence. Ils proposent, pour expliquer cette formation, l'intervention du mécanisme suivant :

> Le radical $CH_3-C(=O)-O\cdot$ se fixerait sur la double liaison, pour donner un radical qui, à son tour, fixerait un atome d'hydrogène arraché à une position allylique d'une nouvelle molécule d'oléfine (fig. 10).



47e

Figure 10

A partir de l'α-pinène et du β-pinène, les produits qu'il est logique d'attendre par cette voie sont monocycliques. En effet, la fixation du radical $CH_3C(=O)-O\cdot$ conduit à un radical pinanique tertiaire qui se stabilise par ouverture du cycle en C4 (fig. 11).

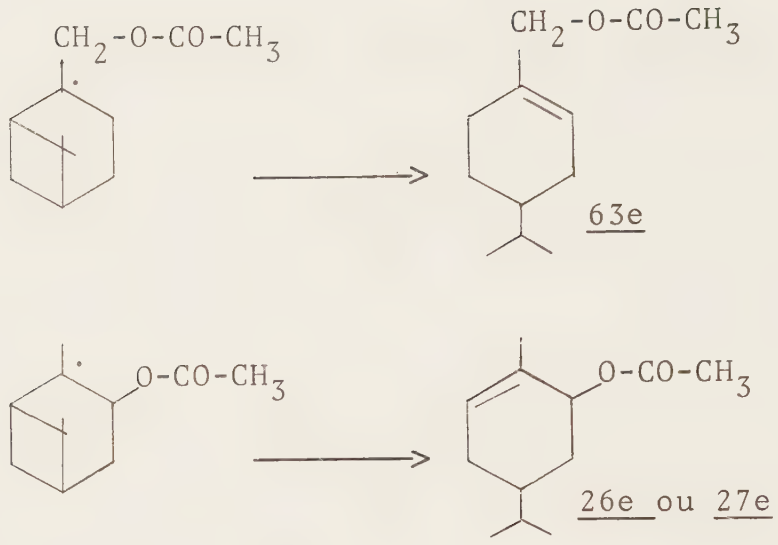


Figure II

Seuls le carvomenthène et le cyclohexène donnent lieu à une réaction de ce genre (tableau 21).

Oléfine	Produits d'addition	N°	Proportion
Cyclohexène	Acétate de cyclohexyle	47e	6 %
Carvomenthène	Acétates des alcools suivants :		
	cis-p-menthanol-1	43e	2
	trans-p-menthanol-1	42e	1
	néocarvomenthol	38e	1
	carvomenthol	39e	1
	isocarvomenthol	40e	1
	néoisocarvomenthol	41e	1
			7 %

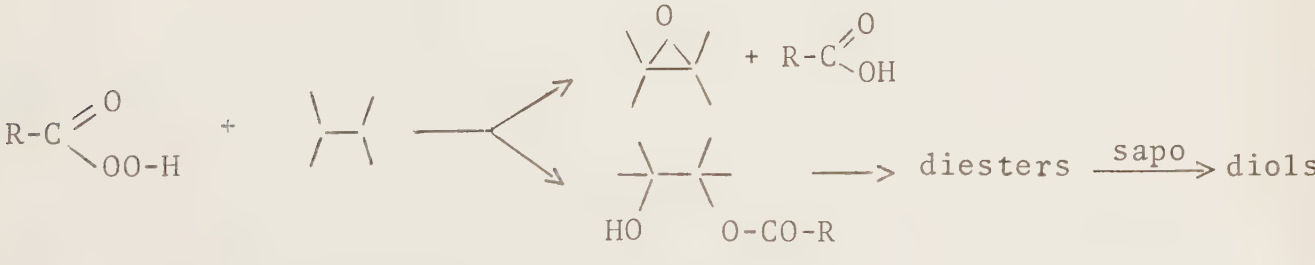
Tableau 21

3.3. ACTION DES PERACIDES

MECANISME C

Nous pensons que celle-ci n'est pas négligeable. En effet, l'existence de peracides permet d'envisager l'intervention d'un mécanisme qui rend compte de la présence des diols et des époxydes - pour lesquels nous avons déjà montré une possibilité de formation (cf. § 3.2.1.2.) - Ces peracides proviennent de l'oxydation in situ d'aldéhydes préalablement formés.

De nombreux auteurs ont obtenu des résultats identiques aux nôtres et ont étayé leurs théories en effectuant des cooxydations d'oléfines et d'aldéhydes. SEREE DE ROCH ([12]), notamment, propose le schéma suivant,dans l'étude des butènes :



3.3.1. PRODUITS ATTENDUS (tableau 22)

Ces réactions appliquées aux oléfines étudiées conduiraient aux époxydes et diesters groupés dans le tableau 22.

Oléfine	Produits attendus par action des peracides	N°
β-pinène	Epoxy-2,10 pinane Diacétate du pinane diol-2,10	9 10e
α-pinène	Epoxy-2,3 pinane Diacétate du pinane diol-2,3	20 21e
Carvomenthène	Epoxy-1,2 p-menthane Diacétate du p-menthène diol-1,2	35 36e
Cyclohexène	Epoxy-1,2 cyclohexane Diacétate du cyclohexane diol-1,2	45 64e
Méthylène cyclohexane	Oxa-1 spiro(2.5) octane Diacétate de l'hydroxy-1 cyclohexane méthanol	50 65e

Tableau 22

3.2.2. *RESULTATS EXPERIMENTAUX*

Les résultats relatifs aux époxydes et l'évolution de ces derniers ont été envisagés dans le paragraphe 3.2.1.2.

Nous n'observons la formation de diesters que parmi les produits d'oxydation de l'α-pinène, du β-pinène et du carvomenthène. Toutefois, nous avons montré que les diols des terpènes bicycliques (de même que les époxydes correspondants) ne résis-

tent que partiellement à l'action conjuguée de l'oxygène et de l'anhydride acétique en présence de lumière ultraviolette ; au contraire, les diols monocycliques sont stables (tableau 23).

Diol	N°	% de transformation
Pinane diol-2,10	10	55 %
Pinane diol-2,3	21	80 %
p-menthane diol-1,2	36	0 %
cyclohexane diol-1,2	64	0 %
hydroxy-1 cyclohexane méthanol	65	0 %

Tableau 23

Ceci montre qu'il n'y a pas formation transitoire des diacétates du cyclohexane diol-1,2, 64e, et de l'hydroxy-1 cyclohexane méthanol, 65e, suivie de décomposition.

3.3.3. EVOLUTION DES PINANES DIOLS-2,10 et -2,3 : tableaux 24 et 25.

Les résultats sont donnés après saponification des mélanges réactionnels qui n'amène aucun changement autre que la transformation ester-alcool.

Pinane diol-2,10		
Alcool périllique	11	8 %
Nombreux produits en faible quantité.		40 %

Tableau 24

Pinane diol-2,3		
Carvone	24	8 %
Trans-carvéol	23	16 %
Sobrérol	25	46 %
Hydroxypinocamphone	22	Traces

Tableau 25

Le mécanisme de ces réactions semble être identique à celui que propose ARBUZOV ([29]) pour l'évolution des époxydes.

3.3.4. *RESUME*

Les produits nouveaux formés par l'intervention des peracides, sont groupés dans le tableau 26.

Oléfine	Produits nouveaux obtenus par action des peracides	N°
β-pinène	Diacétate du pinane diol-2,10	10e
	Acétate de l'alcool périllique	11e
α-pinène	Diacétate du pinane diol-2,3	21e
	Carvone	24
	Acétate de trans-carvyle	23e
	Acétate de sobrérol	25e
	Acétate de l'hydroxypinocamphone	22e
Carvomenthène	Diacétate du p-menthane diol-1,2	36e

Tableau 26

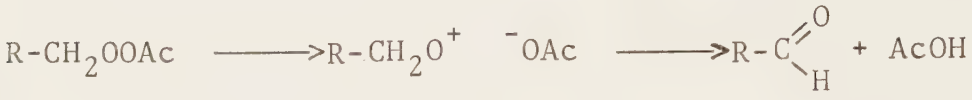
3.4. FORMATION DES PERESTERS
MECANISME D

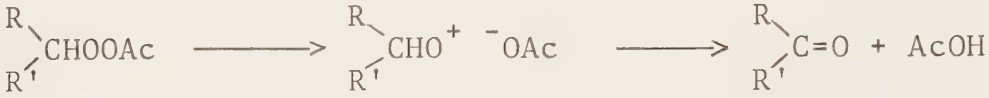
Les oxydats bruts formés à partir du β-pinène et du carvomenthène présentent un indice de peroxyde non négligeable ; celui obtenu à partir des trois autres hydrocarbures est plus faible. Ces indices correspondent à la présence de peracétates, formés à partir d'une attaque allylique des oléfines, suivant les réactions (a) et (b). Toutefois nous n'avons isolé aucun de ces peresters ; mais nous avons mis en évidence la présence de certains d'entre eux grâce aux produits qu'ils donnent par saponification.

La quantité de peresters formés peut être supérieure à celle donnée par la valeur de l'indice de peroxyde. En effet, les peresters peuvent se transposer au fur et à mesure de leur formation et donner des esters α-éthers, comme l'ont montré SHINE et SNYDER pour le cyclohexène ([20]). Sauf dans le cas du cyclohexène, nous n'avons pu isoler de tels composés, mais nous avons mis leur présence en évidence d'après la nature de leurs produits de décomposition.

3.4.1. EVOLUTION DES PERESTERS

En présence d'une base forte (saponification), les peresters donnent naissance à des dérivés carbonylés :





3.4.1.1. Nature des peresters susceptibles de se former

Pour le β-pinène et le carvomenthène, les peresters susceptibles de se former seraient les suivants :

Oléfine	Peresters susceptibles de se former	N°
β-pinène	Peracétate de trans-pinocarvyle Peraçétate de myrtényle	4p 6p
carvomenthène	Peracétates de pipérityle Peracétates de p-menthène-2 yle-1 Peracétates de carvotanacétyle	31p-32p 29p-30p 26p-27p

Tableau 27

A partir du β-pinène on peut attendre la formation de quantités sensiblement égales de peracétates de myrtényle, 6p,

et de pinocarvyle, 4p : en effet le radical R., issu de l'attaque allylique, semble réagir autant sous la forme myrtényle que sous la forme pinocarvyle (cf. Tableau 2).

Au contraire, à partir du carvomenthène, le peracétate de carvotanacétyle, 26p ou 27p, doit se former en quantité prépondérante puisqu'il y a 44 % de dérivés d'attaque sur le carbone 6 et 13 % seulement sur le carbone 3 (cf. Tableau 4).

3.4.I.2. *Dérivés obtenus par saponification de ces peresters*

Les peracétates de carvotanacétyle et de pinocarvyle conduiraient à la carvotanacétone, 28, et à la pinocarvone, 5, après saponification. Nous avons effectivement montré qu'une partie de ces cétones prend naissance suivant ce mécanisme : 4 % environ pour chacune (voir 2ème partie).

De la même manière, le peracétate de myrtényle conduirait par saponification au myrténal, 7. L'expérience ne nous a pas permis de montrer la formation de myrténal par cette voie, ce qui semble prouver que ce perester n'existe pas. Il est permis de penser que le peracétate de myrtényle, perester primaire, donc instable, s'il ne se transpose pas, se décompose sous simple influence thermique et conduit au myrténal au sein même du milieu réactionnel, c'est à dire dans l'oxydat brut. En effet, toutes nos tentatives de préparation de ce perester —particulièrement par acétylation de l'hydroperoxyde de myrtényle, suivant la méthode de SCHENK ([18])— ont échoué : le produit majoritaire de la réaction est le myrténal et le perester n'est présent qu'à l'état de traces.

3.4.I.3. *Résumé*

En résumé, les peresters présents dans les oxydats seraient responsables de la formation, au cours de la saponification, des dérivés groupés dans le tableau 28.

Oléfine	Produits de décomposition des peresters	N°
β-pinène	Pinocarvone	5
α-pinène		
Carvomenthène	Carvotanacétone	28
Cyclohexène		
Méthylène cyclohexane		

Tableau 28

Remarque

Les dérivés carbonylés formés de la même manière au cours de l'oxydation de l'α-pinène, du cyclohexène et du méthylène cyclohexane ne sont pas mentionnés. En effet, comme le montre l'indice de peroxyde des oxydats bruts, les peresters correspondants seraient présents en très faible quantité et ne conduiraient par saponification qu'à des traces d'aldéhydes ou de cétones.

3.4.2. EVOLUTION DES ESTERS α-ETHERS

3.4.2.1. Cyclohexène

a) Formation

Les esters α-éthers dérivent des peresters correspondants par transposition. D'après CRIEGEE ([9]), la cause de cette transposition résiderait dans une forte polarisation de la liaison O-O du perester A, dont l'état limite serait la formation d'un anion acétate et d'un cation B qui porterait la charge positive sur l'oxygène. Ce cation conduirait à un nouveau cation C qui s'unirait à l'anion acétate pour former l'ester transposé D. Dans le cas du cyclohexène on aurait (fig.12):

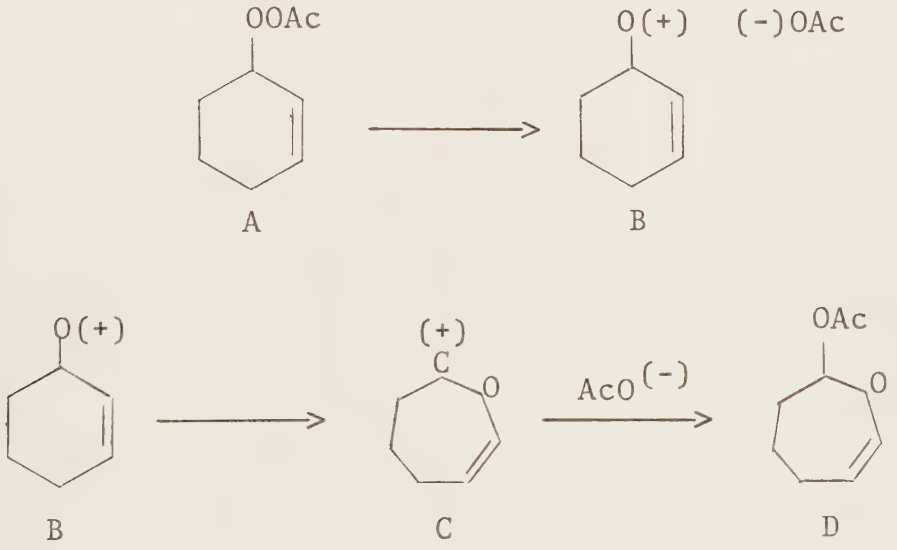


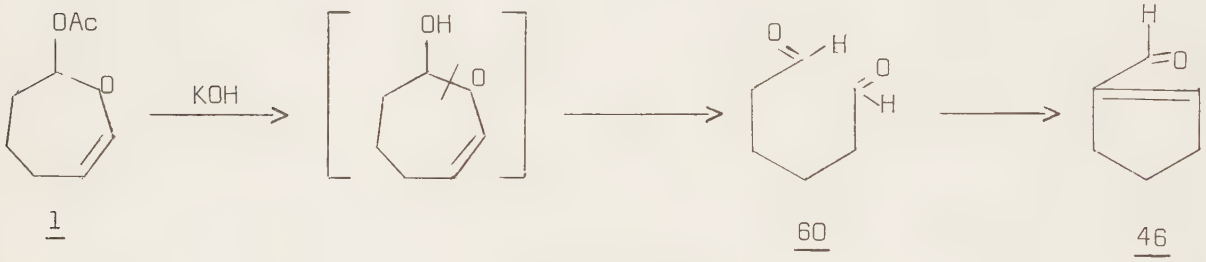
Figure 12

b) Mise en évidence

SHINE et SNYDER ont isolé, à partir du cyclohexène, l'acétate d'oxa-1 cycloheptène-6 yle-2 en proportions

non négligeables : 25 %. Ils ont établi la structure de ce composé par diverses déterminations physiques et chimiques.

La propriété chimique la plus intéressante de cet ester est son instabilité lorsqu'il est mis en présence d'une base forte : l'hydrolyse provoque une ouverture du cycle par scission de la liaison entre l'atome de carbone portant la fonction ester et l'atome d'oxygène inclus dans le cycle. La molécule se réarrange alors en adipaldéhyde qui, dans les conditions de la réaction, se cyclise en cyclopentène carboxaldéhyde (fig.13) :



1 60 46

Figure 13

Nous avons isolé, par distillation des produits d'oxydation du cyclohexène, l'acétate d'oxa-1 cycloheptène-6 yle-2, 1, avec un rendement de 35 %. Toutefois, la chromatographie en phase vapeur a montré qu'il se forme 60 % de cet ester au cours de la réaction.

3.4.2.2. *Autres oléfines*

a) Nature des esters α-éthers susceptibles de se former

Les esters α-éthers dont on pourrait envisager la formation sont rassemblés dans la figure 14:

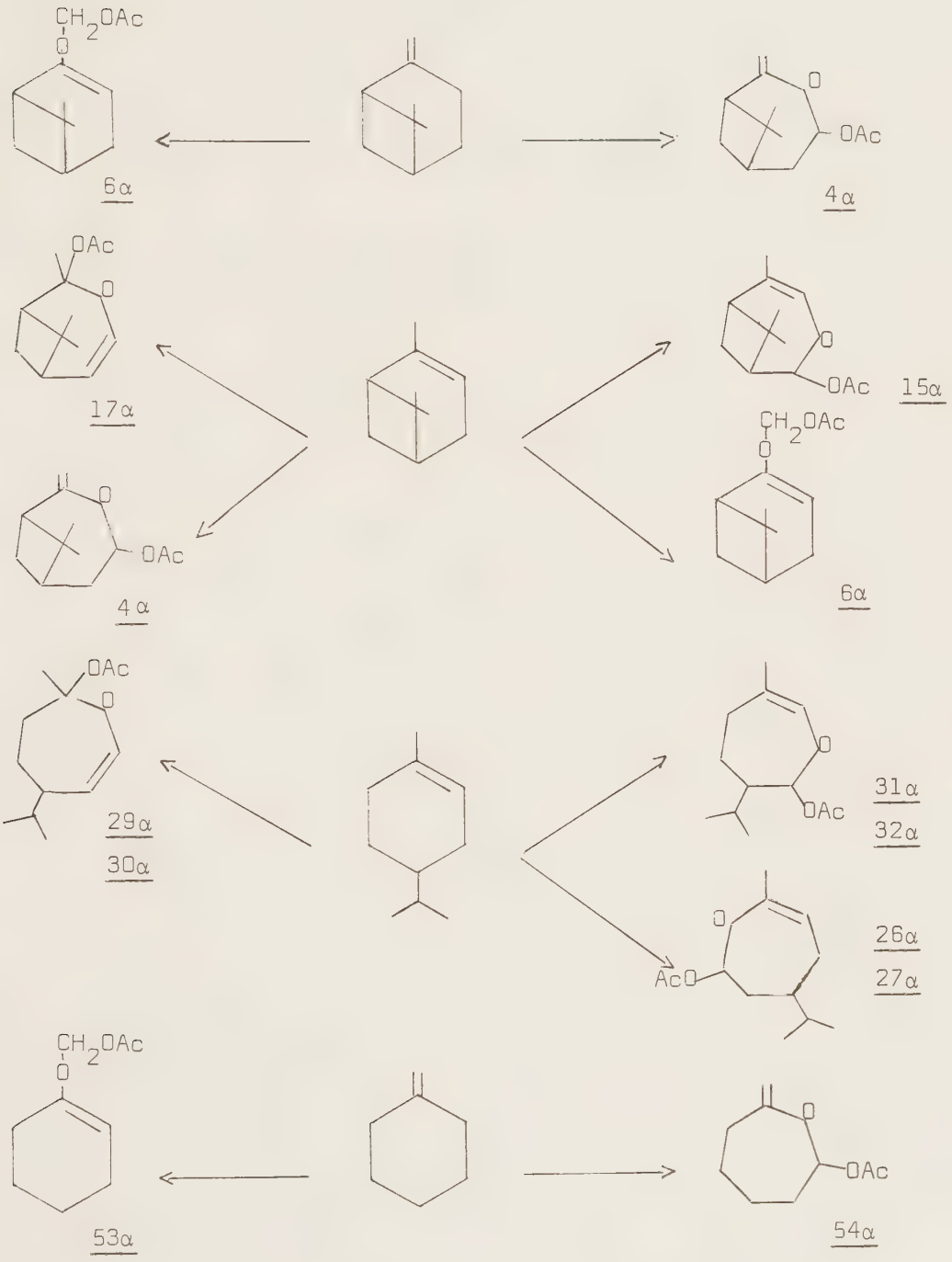
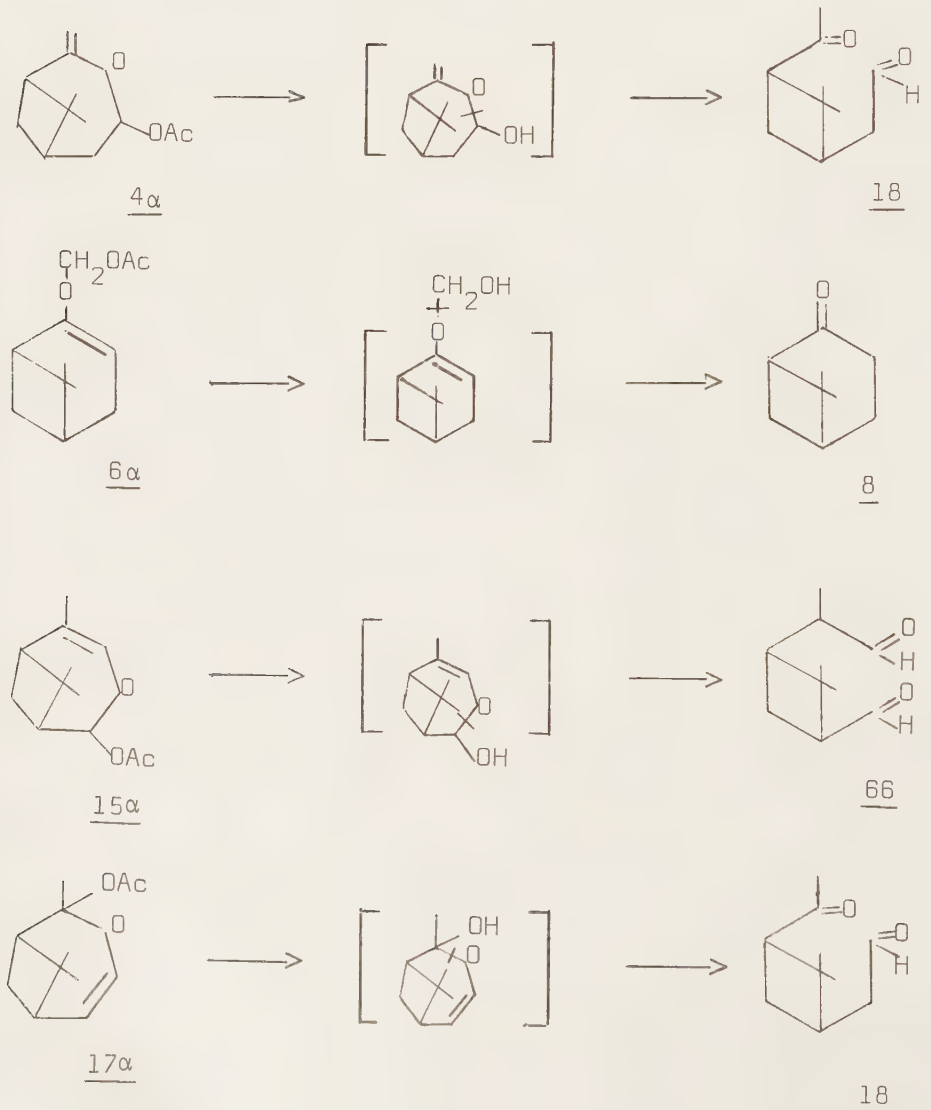

CH2OAc
O
6α
OAc
O
4α
OAc
O
17α
O
OAc
4α
O
OAc
15α
CH2OAc
O
6α
OAc
O
29α
30α
O
OAc
31α
32α
O
AcO
26α
27α
CH2OAc
O
53α
O
OAc
54α

Figure 14

Nous n'avons pu isoler aucun de ces composés, qui doivent se former en quantités relativement faibles, comme l'ont montré SHINE et SNYDER avec d'autres dérivés cycliques insaturés ([21]). Aussi avons-nous cherché à les mettre en évidence par l'intermédiaire de leurs dérivés d'hydrolyse.

b) Dérivés susceptibles de se former par saponification de ces esters α-éthers (fig.15)



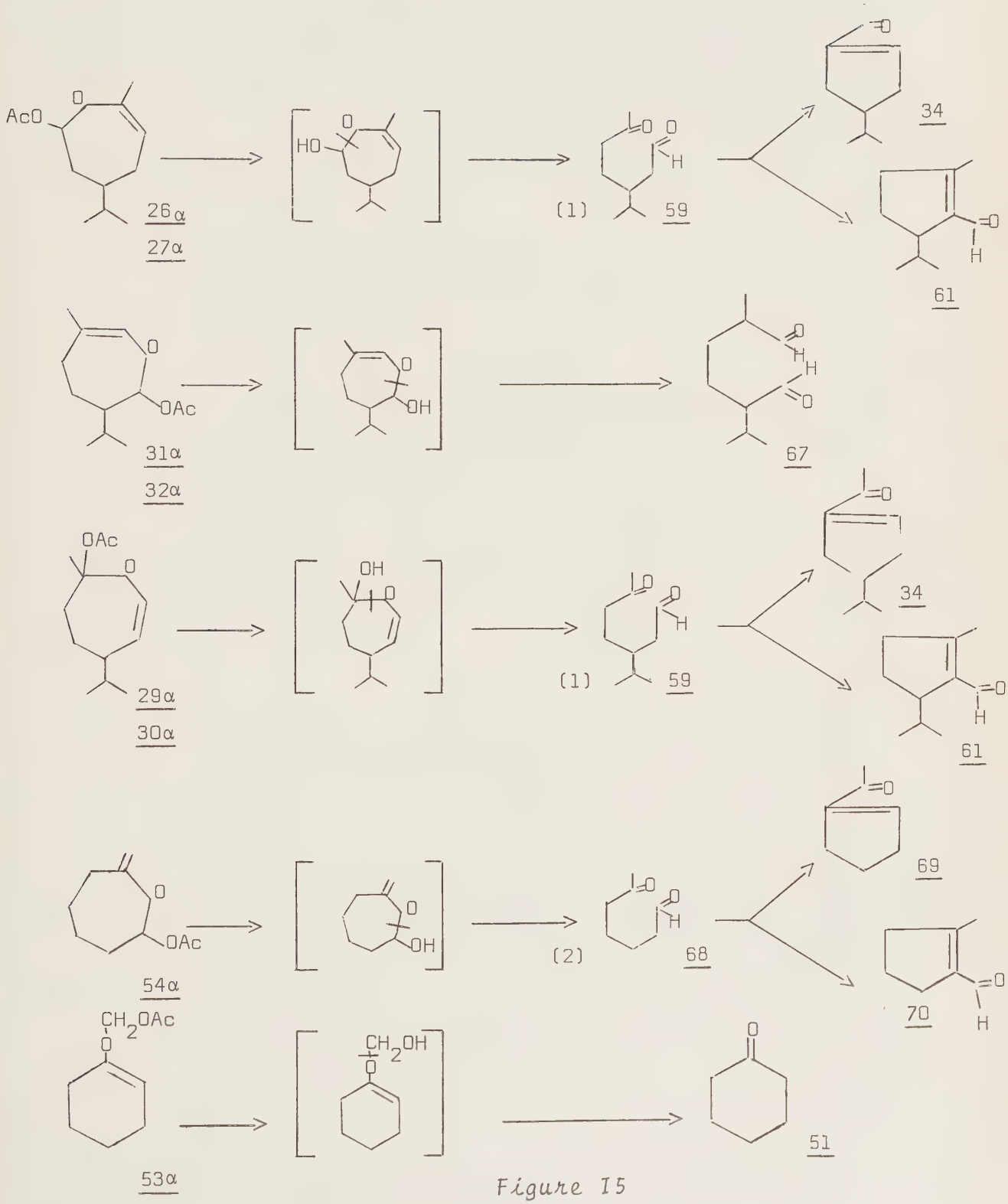

AcO
O
26α
27α
HO
(1)
59
34
61
OAc
31α
32α
OH
67
29α
30α
(2)
68
69
70
54α
CH2OAc
CH2OH
53α
51

Figure 15

(1) Il a été montré ([31]) qu'en présence d'une base, l'isopropyl-3 céto-6 heptanal, 59, se cyclise avec perte d'une molécule d'eau pour conduire à l'acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène, 34, et au formyl-1 méthyl-2 isopropyl-5 cyclopentène, 61.

(2) De la même manière, on peut supposer que le céto-6 heptanal, 68, conduit à l'acétyl-1 cyclopentène, 69, et au formyl-1 méthyl-2 cyclopentène, 70.

En résumé, par saponification, ces esters α-éthers conduiraient donc aux dérivés carbonylés suivants :

Oléfine	Produits attendus par l'hydrolyse des esters α-éthers	N°
β-pinène	Nopinone Aldéhyde pinonique	8 18
α-pinène	Aldéhyde pinonique Nopinone Aldéhyde	18 8 66
Carvomenthène	Acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène Formyl-1 méthyl-2 isopropyl-5 cyclopentène Aldéhyde	34 61 67
Méthylène cyclohexane	Acétyl-1 cyclopentène Formyl-1 méthyl-2 cyclopentène	69 70

Tableau 29

c) Résultats

Après saponification des oxydats de l'α-pinène et du β-pinène d'une part, du carvomenthène d'autre part, nous avons

mis en évidence seulement la nopinone, 8, et l'acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène, 34.

Par différents moyens expérimentaux, nous avons montré que les esters α-éthers étaient responsables de la formation de :

- 4 % de nopinone, 8, à partir du β-pinène,
- Traces de nopinone, 8, à partir de l'α-pïnène,
- 17 % d'acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène, 34, à partir du carvomenthène.

On remarque que l'isopropyl-3 céto-6 heptanal, 59, initialement obtenu dans le cas du carvomenthène,se cyclise uniquement sous forme de dérivé cétonique, 34 ; la présence du dérivé aldéhydique, 61, n'a pas été décelée.

Les seuls esters α-éthers formés au cours de ces réactions d'oxydation sont donc les suivants :

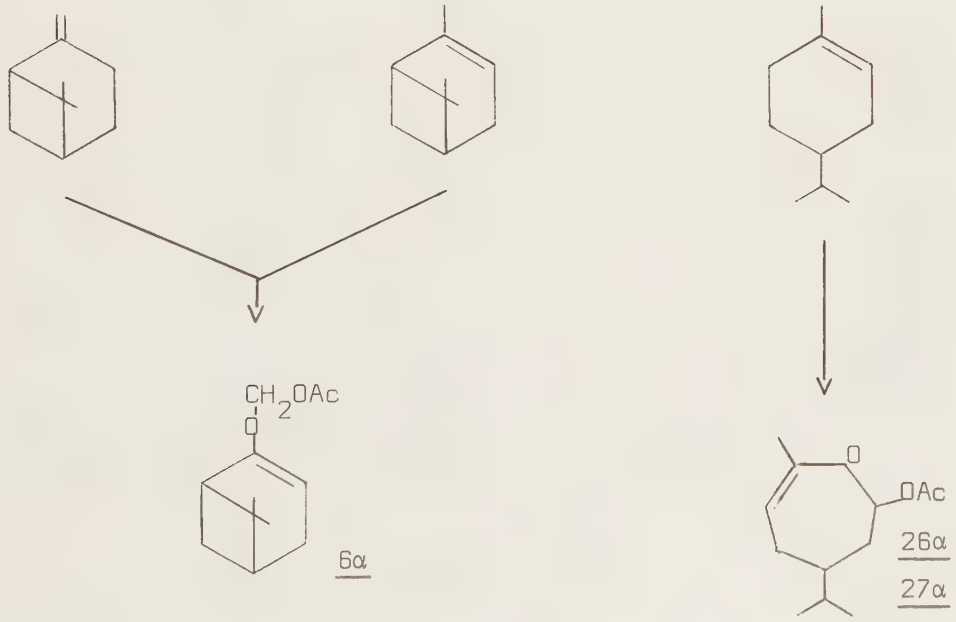
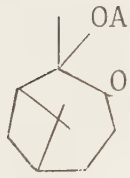


Figure 16

d) Discussion

Oléfines bicycliques



71α

- Les peracétates de pinocarvyle, 4p, et de verbényle, 15p, ne semblent pas pouvoir se transposer. En effet, la transposition donnerait naissance à un hétérocycle oxygéné à sept chaînons dans un composé bicyclique de fort encombrement stérique. Or, même l'ester α-éther saturé, 71α, n'a pu être obtenu par transposition du peracétate de pinanyle, 71p, ([33]).

- Il semblerait que la transposition du peracétate de myrtényle, 6p, soit moins difficile et que l'ester α-éther correspondant soit plus stable, car alors l'atome d'oxygène n'est pas inclus dans le cycle.

Oléfines monocycliques

α) Carvomenthène

Les résultats expérimentaux montrent qu'il se forme au cours de l'oxydation 17 % d'esters transposés des peracétates de carvotanacétyle, 26α ou 27α, ou de p-menthène-2 yle-1, 29α ou 30α.

Il semblerait toutefois que l'ester α-éther responsable de la présence de l'acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène, 34, soit l'ester dérivé du radical carvotanacétyle et non pas l'ester dérivé du radical p-menthène-2 yle-1. En effet, d'après l'ensemble des résultats expérimentaux, l'attaque en position 6 est bien plus importante que l'attaque en position 3. Cette raison expliquerait également pourquoi le dialdéhyde 67 (ou ses produits de cyclisation) est absent.

Ce résultat quantitatif, très inférieur à celui obtenu pour le cyclohexène (60 %), est en accord avec les conclusions de SHINE et SNYDER : la substitution de l'oléfine diminue la facilité de formation de l'hétérocycle.

β) Méthylène cyclohexane

Par analogie avec le β-pinène, on attendrait la formation de l'ester α-éther 53α dont la fonction est adjacente au cycle, et qui conduirait par saponification à la cyclohexanone, 51; or, il n'en est rien. Ceci s'explique par le fait que pour cette oléfine, le mécanisme d'addition sur la double liaison l'emporte largement sur le mécanisme d'attaque allylique (cf. Tableau 7).

De plus, à partir du β-pinène, on obtient seulement 4 % d'ester α-éther 6α alors qu'il existe environ 30 à 40 % de composés issus du radical myrtényle par attaque allylique. Pour le méthylène cyclohexane, l'attaque allylique intervient pour 24 % et conduit à environ 12 % de produits dérivant du radical analogue. Il n'est donc pas étonnant dans ces conditions que la quantité d'ester α-éther 53α soit particulièrement faible et n'ait pas été décelée.

c) Résumé

Il semblerait que ce mécanisme ne conduise qu'aux seuls esters α-éthers groupés dans le tableau 30.

A l'exception de l'ester dérivé du cyclohexène, 1, aucun de ces esters n'a été isolé. Toutefois, ils ont tous été mis en évidence d'après la nature de leurs produits d'hydrolyse.

Oléfine	Ester α-éther	Dérivé carbonylé
β-pinène	6α	Nopinone 8
α-pinène	6α	Nopinone 8
Carvomenthène	26α-27α	Acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène 34
Cyclohexène	1	Cyclopentène carboxaldéhyde 46
Méthylène cyclohexane		

Tableau 30

3.5. EXAMEN DES RESULTATS OBTENUS POUR CHAQUE OLEFINE

L'examen des tableaux de résultats entraîne quelques remarques.

3.5.I. RESULTATS MACROSCOPIQUES

Du point de vue macroscopique (tableau 1), l'influence de la température est certaine : la quantité d'oxydat brut augmente considérablement lorsqu'on élève la température de l'oxydation. Qualitativement, on remarque qu'à 60°C ou à 80°C, la composition des oxydats est la même et que les proportions des constituants varient faiblement.

On constate également que les pourcentages d'esters sont sensiblement équivalents dans tous les cas, sauf dans le cas du méthylène cyclohexane.

3.5.2. COMPOSITION DES OXYDATS

3.5.2.I. Tableaux complets des résultats : tableaux 3I à 35

On peut compléter les tableaux 2 à 7 des résultats des oxydations initiées, en milieu anhydride acétique, des cinq oléfines envisagées, en précisant les mécanismes responsables de la formation de chaque produit. Les résultats sont donnés après saponification, sauf en ce qui concerne le cyclohexène.

β-pinène			
Produits	N°	Mécanismes	Pourcentages
Trans-pinocarvéol	4	A	12 %
Pinocarvone	5	A D	2 % 4 %
Myrténol	6	A B C	22 %
Myrténal	7	A	8 %
Nopinone	8	B C D	14 % Traces 4 %
Epoxy-2,10 pinane	9	B C	Traces
Pinane diol-2,10	10	B C	12 %
Alcool périllique	11	B C	15 %
Myrtanal	12	B C	Traces

Tableau 31

α-pinène			
Produits	N°	Mécanismes	Pourcentages
Trans-verbénol	15	A	24 %
Verbénone	16	A D	4 % Traces
Trans-pinène-3 ol-2	17	A	2 %
Myrténol	6	A	4 %
Myrténal	7	A	Traces
Trans-pinocarvéol	4	A B C	5 % 2 %
Pinocarvone	5	A	2 %
Nopinone	8	D	2 %
Aldéhyde pinonique	18	B	Traces
Aldéhyde campholénique	19	B C	2 %
Epoxy-2,3 pinane	20	B C	17 %
Pinane diol-2,3	21	C	1 %
Hydroxy-pinocamphone	22	C	Traces
Trans-carvéol	23	B C	13 %
Carvone	24	C	Traces
Sobrérol	25	B C	2 %

Tableau 32

Carvomenthène			
Produits	N°	Mécanismes	Pourcentages
Trans-carvotanacétol	26	A	10 %
Cis-carvotanacétol	27	A	4 %
Carvotanacétone	28	A D	9 % 4 %
Trans-p-menthène-2 ol-1	29	A	3 %
Cis-p-menthène-2 ol-1	30	A	2 %
Trans-pipéritol	31	A	3 %
Cis-pipéritol	32	A	1 %
Pipéritone	33	A D	4 % Traces
Acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène	34	B D	Traces 17 %
Epoxy-1,2 p-menthane	35	B C	6 %
Hydroxy-1 néocarvo-menthol	36	C	18 %
Carvomenthols	38à41	B	4 %
p-menthanols-1	42-43	B	3 %
Carvomenthone	37		Traces

Tableau 33

Cyclohexène*			
Produits	N°	Mécanismes	Proportions
Epoxy-1,2 cyclohexane	45	B C	3 %
Cyclopentène carboxaldéhyde	46	B	1 %
Acétate de cyclohexyle	47e	B	6 %
Acétate de cyclohexényle	48e	A	9 %
Acétate d'oxa-1 cycloheptène-6 yle-2	1	D	60 %
Cyclohexénone	49	A	9 %

Tableau 34

* Les résultats sont donnés, dans ce cas, avant la saponification.

Méthylène cyclohexane			
Produits	N°	Mécanismes	Proportions
Oxa-1 spiro(2.5) octane	50	B C	16 %
Cyclohexanone	51	B	56 %
Cyclohexène carboxaldéhyde	52	A	4 %
Cyclohexène méthanol	53	A	8 %
Méthylène-2 cyclohexanol	54	A	12 %

Tableau 35

3.5.2.2. *Importance relative des divers mécanismes*

On voit que suivant l'oléfine étudiée, les mécanismes envisagés interviennent dans différentes proportions. On peut grouper ces mécanismes deux à deux :

- A et D débutent par une attaque radicalaire allylique,
- B et C procèdent par une addition sur la double liaison.

Pour l'α-pinène, le carvomenthène, le cyclohexène et le méthylène cyclohexane, on peut évaluer approximativement les pourcentages relatifs d'attaque et d'addition.

Pour le β-pinène, au contraire, une ambiguité subsiste quant à l'origine du myrténol (22 %), pour lequel les deux types de réaction sont concomittants :

- attaque allylique d'une part,
- addition de radicaux peroxy et action des peracides conduisant à l'époxy-2,10 pinane instable, d'autre part.

Le tableau 36 regroupe ces résultats :

Oléfine	% addition	% attaque	indéterminé
β-pinène	41	30	22
α-pinène	37	43	
carvomenthène	32	57	
cyclohexène	10	78	
méthylène cyclohexane	72	24	

Tableau 36

La position de la double liaison influence l'intervention de tel ou tel mécanisme : pour les produits dont la

double liaison est adjacente au cycle, l'addition l'emporte sur l'attaque ; au contraire pour les produits où elle est endocyclique, c'est l'attaque qui est prépondérante.

3.5.2.3. *Localisation de l'attaque radicalaire allylique*

On peut également faire quelques observations sur la localisation de l'attaque.

Pour le β-pinène, l'attaque ne peut porter que sur un seul atome de carbone.

Pour le cyclohexène et le méthylène cyclohexane, en raison de leur symétrie, les deux atomes de carbone attaqués sont équivalents.

Pour l'α-pinène et le carvomenthène, il y a plusieurs possibilités. Dans l'α-pinène, l'élimination porte principalement sur le carbone 4 : 32 % contre 13 % sur le carbone 10. Dans le carvomenthène, c'est presqu'uniquement le carbone 6 qui est attaqué : 46 % contre 11 % en position 3, le carbone 7 étant épargné.

Dans tous les cas où cela est possible, α-pinène, β-pinène, carvomenthène et méthylène cyclohexane, on obtient les dérivés correspondants aux deux isomères de résonance du radical allylique formé.

3.5.2.4. *Esters α-éthers*

En ce qui concerne les esters α-éthers, ils ont été mis en évidence en quantité abondante, uniquement pour les deux oléfines monocycliques à double liaison intracyclique : la formation de l'ester α-éther dans le cas du carvomenthène, correspondant à la position 6 où la probabilité d'attaque est la plus grande.

Pour les oléfines bicycliques, nous avons mis en évidence un ester α-éther, en position adjacente au cycle. Sa formation correspond au dérivé insaturé le plus stable, malgré la faible probabilité d'attaque sur le carbone 10 de l'α-pinène.

Enfin, pour le méthylène cyclohexane, on pourrait attendre, en quantité abondante, un ester α-éther analogue à celui obtenu avec le β-pinène. En fait, ce n'est pas le cas, et ceci s'explique. En effet, sur les 30 à 40 % de composés issus du radical myrtényle à partir du β-pinène, il ne se forme que 4 % d'ester α-éther 6α ; pour le méthylène cyclohexane, il n'y a que 12 % de produits dérivés du radical correspondant et il n'est donc pas surprenant dans ces conditions que l'ester α-éther 53α n'ait pas été décelé.

DEUXIEME PARTIE

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I

TECHNIQUES GENERALES

I.I. APPAREILS DE CONTROLE ET DE MESURE

I.I.I. CONSTANTES PHYSIQUES

Les points de fusion sont pris au banc chauffant de KOFLER. Les températures de fusion et d'ébullition ne sont pas corrigées.

Les indices de réfraction sont déterminés à 20°C, au réfractomètre d'ABBE.

I.I.2. CHROMATOGRAPHIE D'ADSORBTION LIQUIDE-SOLIDE

Cette technique a été particulièrement précieuse pour la séparation des produits constituant les différents mélanges étudiés.

L'adsorbant utilisé est l'alumine WOELM neutre (calibrée entre les modules AFNOR 19-24), désactivée avec 6 % d'eau. Des fractions de 10 cm^3 sont séparées à l'aide d'un collecteur de fractions universel PLEUGER modèle "J".

I.I.3. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE VAPEUR

Cette technique a permis d'identifier et de doser les différents constituants des mélanges étudiés, de vérifier la pureté des produits de référence et des matières premières.

Les différents appareils utilisés sont les suivants :

Marque & type	Usage	Colonnes		Gaz vecteur	Détection
		L m	D cm		
SHANDON FB-4	Analytique	2 à 4	0,32	Azote	Ionisation de flamme
AEROGRAPH VARIAN 1520 *	Analytique	1,5 à 4 1,5	0,32 0,64	Azote Hydrogène	Ionisation de flamme Catharomètre
AEROGRAPH VARIAN 1200 *	Analytique	1,5 à 4	0,32	Azote	Ionisation de flamme

* Ces deux appareils permettent de travailler en programmation de température.

Les colonnes utilisées sont présentées dans le tableau suivant et seront désignées, par la suite, par les abréviations indiquées.

Phase stationnaire	Support solide (granulométrie, Mesh)	Taux d'imprégnation,%	Désignation
SILICONE SE 30	Chromosorb W 60/80 Aw. DMCS *	5 à 20	SE
CARBOWAX 20M	Chromosorb P 60/80	30	CX 20M
CARBOWAX 1500	Chromosorb W 80/100 Aw. DMCS *	20	CX 1500
ADIPATE DE POLYETHYLENE GLYCOL	Chromosorb S 72/85	20	PEGA
HYPROSE SP-80	Chromosorb W 60/80 HMDS **	20	HE
VERSAMID 900	Chromosorb W 60/80	20	VD
SQUALENE	Chromosorb W 60/80	20	SQ

* lavé aux acides et traité au diméthylchlorosilane

** traité à l'hexaméthyldisilazane.

I.1.4. SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE

Les spectres infrarouges sont enregistrés sur des spectrographes PERKIN-ELMER 137 Infracord, à prisme NaCl (4000 à 700 cm^{-1}), et PERKIN-ELMER 237, à réseaux (4000 à 625 cm^{-1}). Les liquides sont examinés à l'état pur, en film, et les solides, en suspension dans le nujol ou sous forme de pastille dans KBr.

Les spectres de précision sont effectués en solution, sur un spectrographe BECKMAN IR-12 (4000 à 200 cm^{-1}), équipé de quatre réseaux.

I.1.5. SPECTROGRAPHIE ULTRAVIOLETTE

Nous avons utilisé un spectrophotomètre électronique JOBIN et YVON modèle MAROC II et un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 137 UV.

I.1.6. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Les spectres sont enregistrés sur un spectromètre VARIAN A-60 A fonctionnant sur 60 MHz. Le solvant est le tétrachlorure de carbone additionné de 5 % de tétraméthylsilane (TMS).

I.1.7. SPECTROGRAPHIE DE MASSE

Les spectres sont enregistrés sur un spectrographe de masse A.E.I. de type MS 12.

I.2. MODE OPERATOIRE

I.2.1. OXYDATION

Une molécule d'hydrocarbure en émulsion dans deux molécules d'anhydride acétique est oxydée à 80°C ou à 60°C, pendant 10 heures, en présence de lumière ultraviolette.

L'oxydation est effectuée dans un appareil inspiré de celui décrit par KHARASCH et FRIEDLANDER ([34]). Cet appareil est constitué par un réacteur cylindrique en "Pyrex" muni à sa partie supérieure d'une trappe de DEAN et STARK, surmontée d'un réfrigérant ascendant. Le milieu est thermorégulé par une circulation de fluide dans un serpentin intérieur. Un courant ascendant d'oxygène est dispersé dans la solution par l'intermédiaire d'un verre fritté placé à la base du cylindre. Les produits gazeux formés dans la réaction sont entraînés par l'oxygène et recueillis dans des barboteurs en série. La source ultraviolette est un brûleur Philips HPK 125, situé à 20 cm de l'appareil, sur lequel un miroir métallique concave concentre le flux lumineux.

Remarque

Lorsqu'on étudie l'évolution d'un composé dans les conditions de l'oxydation, la réaction est conduite de la même manière et dans le même appareil.

I.2.2. EXTRACTION-SEPARATION-IDENTIFICATION

Après élimination de l'anhydride acétique en excès, des produits acides formés (par neutralisation avec Na_2CO_3) et de l'hydrocarbure résiduel (par distillation sous pression réduite), il reste ce que l'on appelle l'oxydat brut, pour lequel il est intéressant de connaître deux paramètres : l'indice de saponification et l'indice de peroxyde. Ce dernier est mesuré suivant les méthodes de MAIR et GRAUPNER ([35]) ou de WAGNER, SMITH et PETERS ([36]) qui donnent des résultats à peu près identiques.

Dans les eaux-mères, les acides sont régénérés de leur sel de sodium et extraits à l'éther.

A côté de l'oxydat brut et de la fraction acide, nous avons recueilli les produits volatils formés au cours de l'oxydation.

I.2.2.1. Etude des produits volatils

Parmi ceux-ci, le formaldéhyde et le gaz carbonique sont particulièrement recherchés. Leur présence est mise en évidence d'après les réactions suivantes :

- HCHO se dissout dans l'eau du premier barboteur ; il peut être caractérisé par :
  - une réaction colorée spécifique avec l'acide chromotropique,
  - la formation d'un dérivé cristallisé avec la dimédone F = 189°C ([37]).

- CO_2 trouble l'eau de chaux du deuxième barboteur.

I.2.2.2. Etude des produits acides

Les acides sont identifiés par l'intermédiaire

- soit des alcools correspondants obtenus par réduction au moyen de $AlLiH_4$,
- soit de leurs esters méthyliques.

I.2.2.3. Etude des oxydats bruts

Ceux-ci sont constitués d'époxydes, de dérivés carbonylés, d'esters, de diesters et éventuellement de peresters et d'esters α-éthers.

La distillation n'a apporté de résultats que dans certains cas (carvomenthène et cyclohexène),et à condition d'opérer sous pression très réduite, en raison de la grande fragilité des peresters ou esters α-éthers à température élevée.

Dans le cas général, le fractionnement se fait par chromatographie. Mais la séparation des dérivés carbonylés et des esters n'est aisée ni par chromatographie liquide-solide sur alumine (CLS), ni par chromatographie en phase vapeur (CPV), et ne donne donc que des résultats limités.

Nous avons préféré vérifier et compléter ceux-ci, après saponification des oxydats bruts.

Les saponifications sont effectuées par un chauffage à reflux dans la potasse éthanolique normale, en très léger excès, pendant une demi-heure, suivi d'un entraînement à la vapeur.

Ces conditions (faible excès de potasse et temps de chauffage très court) sont réunies pour éviter l'intervention de réactions secondaires qui diminuent sensiblement le rendement de la saponification : d'une part, polymérisation des alcools

α-insaturés au fur et à mesure de leur formation, d'autre part, disparition des aldéhydes au cours de chauffages prolongés en milieu alcalin.

Les mélanges saponifiés sont entièrement fractionnés par CLS ; les produits séparés sont identifiés par comparaison de leurs caractéristiques physiques, spectroscopiques et de leurs dérivés cristallisés avec ceux d'échantillons préparés pour référence.

Les résultats obtenus sont confirmés par CPV qui permet en outre les dosages.

I.2.3. RECHERCHE DE L'IMPORTANCE RELATIVE DE DIVERS MECANISMES

Dans certains cas, nous avons été amenés à effectuer diverses réactions pour pouvoir déterminer l'importance relative des différents mécanismes, particulièrement en ce qui concerne la formation de quelques dérivés carbonylés.

I.2.3.I. Réductions au moyen de $NaBH_4$

Elles sont réalisées à température inférieure à 30°C, en milieu hydro-méthanolique.

Dans une suspension de $NaBH_4$ dans l'eau (en léger excès par rapport à la quantité stoechiométrique), on ajoute goutte à goutte une solution méthanolique du mélange à réduire partiellement. Après l'addition, l'agitation est maintenue deux heures en moyenne.

Valeur de la méthode

- La réduction des dérivés carbonylés est intégrale dans les conditions utilisées.
- Nous avons vérifié sur des échantillons purs de

plusieurs esters que ceux-ci sont stables et ne subissent aucune transformation.

- La même vérification sur un perester de 92 % de pureté, le peracétate de pinanyle, 71p, (nous n'avons pu effectuer l'étude sur le peracétate de myrtényle lui-même, étant donné les échecs rencontrés lors de sa préparation) n'a pas été aussi positive : le perester a été partiellement réduit.
- De même, nous avons tenté un essai identique sur un ester α-éther, l'acétate d'oxa-1 cycloheptène-6 yle-2, 1, le seul dont nous disposions à l'état pur. Suivant les quantités de $NaBH_4$, il se transforme plus ou moins. Le facteur temps de contact joue également un rôle non négligeable.

La méthode utilisée ne paraît donc pas parfaite, mais le pourcentage des réactions indésirables diminue lorsque la quantité de $NaBH_4$ se rapproche de la quantité stoechiométrique. Cependant, les mesures quantitatives étant relativement difficiles à effectuer sur les oxydats bruts, nous avons dû déterminer la quantité optimale de $NaBH_4$ par tâtonnements, pour chacune des oléfines étudiées. Il en a été de même en ce qui concerne la durée du contac

I.2.3.2. Réactions avec le réactif T

Ces réactions, qui doivent se faire de manière très minutieuse, ont pour but d'extraire sélectivement dans les mélanges complexes, la fraction cétonique. Elles consistent en un reflux de deux heures, en milieu acéto-éthanolique (1 volume d'AcOH pour 10 volumes d'EtOH), en présence de quantités de réactif dépendant de l quantité de dérivés carbonylés à éliminer. En effet, ceux-ci donne avec le réactif T, des combinaisons solubles dans l'eau, donc aisément séparables du milieu. Les alcools, époxydes et diols sont recueillis par extraction à l'éther. Un traitement de la phase aqueu par un acide fort permet de régénérer les cétones.

CHAPITRE II

AUTOXYDATION DU β-PINENE

2.I. MATIERES PREMIERES ET PRODUITS DE REFERENCE

β-pinène

On l'obtient par distillation de l'essence de térébenthine de pin maritime, à l'aide d'une colonne à plateaux. Sa pureté est confirmée par CPV (PEGA à 70°C).

Eb_{25} = 65°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4778 $\quad (\alpha)_D$ = -21,6°

Pinocarvone, 5

Oxydation séléniée du β-pinène en solution pyridinique ([38]).

Eb_3 = 75-78°C $\quad n_D^{20}$ = 1,5038

Semicarbazone F = 212°C

Dinitro-2,4 phénylhydrazone F = 223°C

UV λ_{max}^{EtOH} = 242 nm (ε = 5240) ([39])

Trans-pinocarvéol, 4

Oxydation séléniée du β-pinène en solution éthanolique ([40]).

Eb_{15} = 92-93°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4990

Paranitrobenzoate F = 91-92°C ([41]).

L'acétate a les constantes suivantes :

$Eb_{0,8}$ = 66-68°([42]) $\quad n_D^{20}$ = 1,4800

Cis-pinocarvéol, 55

Réduction par le couple Zn-AcOH du dérivé dibromé de la pinocarvone ([41]).

F = 51°C

Paranitrobenzoate F = 104°C

Myrténal, 7

Oxydation séléniée de l'α-pinène, en solution alcoolique. Le myrténal est séparé du mélange myrténol-myrténal par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfitique ([43]).

$Eb_{0,3}$ = 48-50°C n_D^{20} = 1,5017

Dinitro-2,4 phénylhydrazone F = 215-216°C ([44])

UV : λ_{max}^{EtOH} = 247 nm (ε= 8900) ([39])

Myrténol, 6

Après élimination du myrténal, le myrténol redistillé a les constantes suivantes :

$Eb_{0,5}$ = 62-64°C n_D^{20} = 1,4960

Paranitrobenzoate F = 85°C

L'acétate a les constantes ([45])

$Eb_{1,5}$ = 78-80°C n_D^{20} = 1,4748

Nopinone, 8

Oxydation permanganique du β-pinène à température ambiante ([46]).

Eb_{15} = 88-90°C n_D^{20}= 1,4780

Semicarbazone F = 188°C

Dinitro-2,4 phénylhydrazone F = 138°C ([47]).

UV : $\lambda_{max}^{Cyclohexane}$ = 280 nm (ε=30) ([48])

α-nopinol, *73*

Réduction par $AlLiH_4$ de la nopinone ([49]) suivi de recristallisation (pentane-acétate d'éthyle).

F = 101,5-102°C

Epoxy-2,10 pinane , *9*

Action de l'acide para-nitroperbenzoïque sur le β-pinène en solution dans l'éther anhydre ([50]).

Eb_{15} = 85°C n_D^{20}= 1,4768

Trans-pinane diol-2,10 , *10*

Oxydation permanganique du β-pinène à basse température ([51]).

F = 83,5°C

Alcool périllique, *11*

Chauffage de l'époxy-2,10 pinane en milieu acide-anhydride acétique, suivi de pyrolyse. L'acétate de l'alcool périllique, séparé du mélange réactionnel par distillation, est saponifié ([28]).

Eb_{12} = 114-117°C n_D^{20}= 1,5023

Myrtanal, *12*

Isomérisation de 1'époxy-2,10 pinane sur chlorure de zinc ([52]).

Eb_{12}=89,5-91°C

Myrtanols, *72*

Hydroboration du β-pinène, par le borohydrure de sodium et l'éthérate de trifluorure de bore, dans le diglyme.

Cis-myrtanol

L'oxydation par l'eau oxygénée conduit au cis-myrtanol ([53])([54]).

n_D^{20}= 1,4910

Trans-myrtanol

Si l'oxydation est effectuée après isomérisation par la chaleur de l'organoborane intermédiaire, on obtient le trans-myrtanol ([55]).

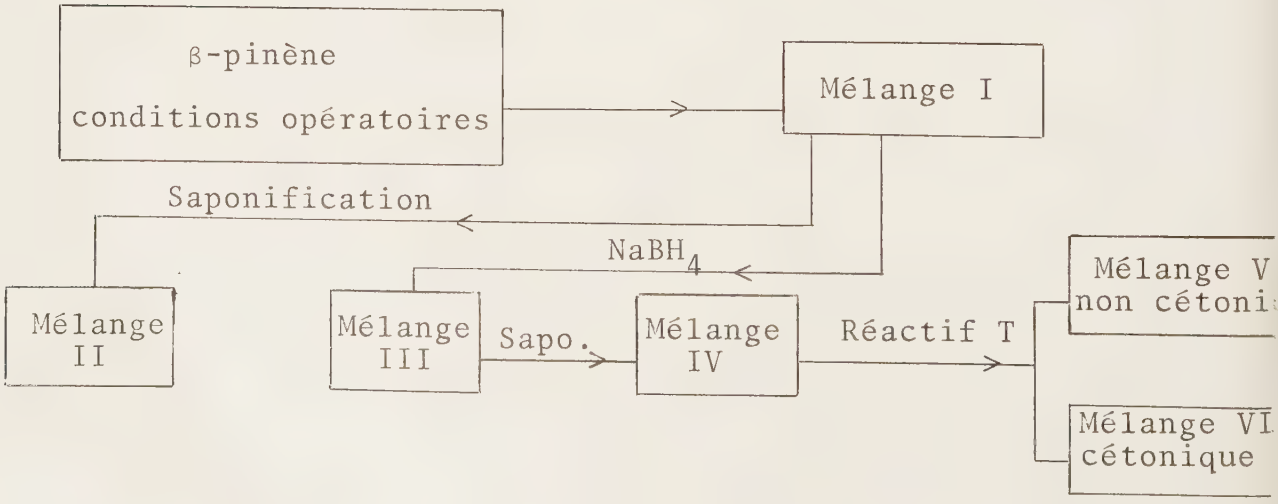
n_D^{20} = 1,4895.

2.2. ETUDE DU β-PINENE

Le β-pinène (1 molécule) en émulsion dans l'anhydride acétique (2 molécules) est oxydé pendant 10 heures, à 80°C, en présence de lumière ultraviolette.

Afin d'essayer d'expliquer la formation des différents produits isolés dans la réaction, l'oxydat brut a subi un certain nombre de transformations. Nous appellerons :

mélange I : l'oxydat brut
mélange II : l'oxydat saponifié
mélange III : l'oxydat réduit par $NaBH_4$
mélange IV : le mélange III saponifié
mélange V : le mélange IV débarassé des dérivés carbonylés au moyen du réactif T
mélange VI : la partie cétonique du mélange IV, isolée au moyen du réactif T.



Nous avons choisi de conduire l'étude du β-pinène de cette manière, pour lever l'ambiguité qui existe au sujet de la nopinone. En effet, les premières déterminations laissent supposer que cette cétone prend naissance au cours de l'oxydation, mais qu'il s'en forme de nouvelles quantités lors de la saponification.

Avant de développer la partie expérimentale, nous donnons dans le tableau récapitulatif 2.1 les résultats de nos recherches. Pour chaque mélange, nous répertorions d'abord, pour mémoire, les produits effectivement présents ; nous précisons ensuite les techniques (CPV, CLS, RMN ou SM) qui ont permis d'isoler et d'identifier ces différents produits, ou simplement de mettre leur existence en évidence. Lorsque nous signalons qu'un dérivé a disparu, nous indiquons également comment nous avons été amenés à cette conclusion.

Techniques utilisées :

CLS : Pour les fractions séparées par CLS, les moyens d'identification sont la comparaison classique des constantes physiques et des caractéristiques spectroscopiques ainsi que celle de certains dérivés cristallisés avec les mêmes paramètres mesurés sur des échantillons de référence.

CPV : Celles-ci sont effectuées sur colonne SE et dans différentes conditions de température :

- en isotherme à 65°C et à 90°C
- en programmation linéaire ($T_{Départ}$ = 65°C, gradient de T= 2°/minute).

RMN et SM : ne peuvent donner, au sein de mélanges aussi complexes, que des indications relatives à la présence ou à l'absence d'aldéhydes (RMN) ou de dérivés particulièrement lourds (SM).

IP : Indice de peroxyde

	Mélange I	Mélange II	Mélange III	Mélange IV	Mélange V	Mélange VI
Trans-pinocarvéol, 4, Acétate	P CLS	P CLS-CPV	P CLS	P CLS-CPV	P CLS-CPV	
Cis-pinocarvéol, 55,			P CLS	P CLS-CPV	P CLS-CPV	
Pinocarvone, 5,	P	P CLS-CPV	A CPV-CLS	P CLS-CPV	A CLS-CPV	P CLS-CPV
Myrténol, 6, Acétate	P CLS	P CLS-CPV	P CLS	P CLS-CPV	P CLS-CPV	
Myrténal, 7,	P RMN-CLS	P CLS-CPV	A CLS-RMN	A CLS-RMN	A CLS-RMN	
Nopinone, 8,	P CLS	P CLS-CPV	A CLS	P CLS	A CLS	P CLS-CPV
α-Nopinol, 73,			P CLS	P CLS	P CLS	
Epoxy-2,10 pinane, 9,	P	P CPV	P	P	P	
Pinane diol-2,10, 10, Acétate	P SM	P CLS-CPV	P	P CLS-CPV	P CLS-CPV	
Alcool périllique,11, Acétate,	P CLS	P CLS-CPV	P CLS	P CLS-CPV	P CLS-CPV	
Myrtanal, 12,	P	P CPV	A RMN	A RMN	A RMN	
Myrtanol, 72,			P CPV	P CPV	P CPV	
Ester α-éther 6α,	P	Absent	P	Absent	Absent	P: présent A: absent
Peracétate de pinocarvyle, 4p,	P IP	Absent	P IP	Absent	Absent	

Tableau 2.I.

2.2.I. IDENTIFICATION DES PRODUITS DE LA REACTION

2.2.I.I. Mélange I

Le mélange I est constitué de 55 g de produits contenant 80 % d'esters dont 14 % de peresters (calculés en acétate et peracétate de pinocarvyle).

Une première constatation est que le pourcentage d'esters mesuré est très élevé et en contradiction apparente avec la quantité relativement importante de dérivés carbonylés décelés. Ceci permet de penser que dans le mélange I il y a :

- soit des produits de même squelette carboné que le β-pinène, mais à plusieurs fonctions ester
- soit des produits de dégradation, à une ou plusieurs fonctions ester.

Les résultats obtenus en fonction des différentes techniques utilisées sont donnés dans le tableau 2.2.

Mélange I		
CLS	RMN	SM
Myrténal, 7 , Nopinone, 8 , Acétate de myrtényle, 6e, Acétate de trans-pinocarvyle, 4e, Acétate de l'alcool périllique, 11e.	Présence d'aldéhyde	Présence d'un produit de masse = 254 compatible avec la présence d'un diester saturé de structure bicyclique.

Tableau 2.2

2.2.1.2. *Produits acides*

La fraction acide est constituée par les acides myrténique et myrtanique. En effet, par réduction au moyen de l'aluminohydrure de lithium, nous obtenons les alcools correspondants dont les temps de rétention en CPV ne sont pas différents de ceux des myrténol et myrtanol de référence.

Nous n'avons par cherché à préciser la stéréoisomérie de l'acide myrtanique et du myrtanol, 72. Ces composés ne se forment qu'à l'état de traces et la connaissance de leur structure n'apporte pas d'information supplémentaire intéressante dans l'étude de l'oxydation.

2.2.1.3. *Mélange II*

La saponification est effectuée dans les conditions douces que nous avons signalées. Toutefois, à côté de la transformation d'esters en alcools, il se produit des réactions inévitables (dues à la présence de peresters et d'esters α-éthers) dont l'importance sera mesurée dans la suite de l'étude.

C'est particulièrement la CLS et la CPV qui ont permis l'identification des produits regroupés dans le tableau 2.3.

Mélange II	
CLS	CPV
Nopinone, 8, Myrténal, 7, Myrténol, 6, Pinocarvone, 5 Trans-pinocarvéol, 4, Alcool périllique, 11, Trans-pinane diol-2,10, 10.	Confirme tous les résultats de CLS Permet de mettre en évidence des traces de époxy-2,10 pinane, 9, myrtanal, 12, Permet un dosage (*)

Tableau 2.3

(*) La composition du mélange II ainsi que les proportions des différents constituants est donnée dans le tableau 2 de la partie théorique.

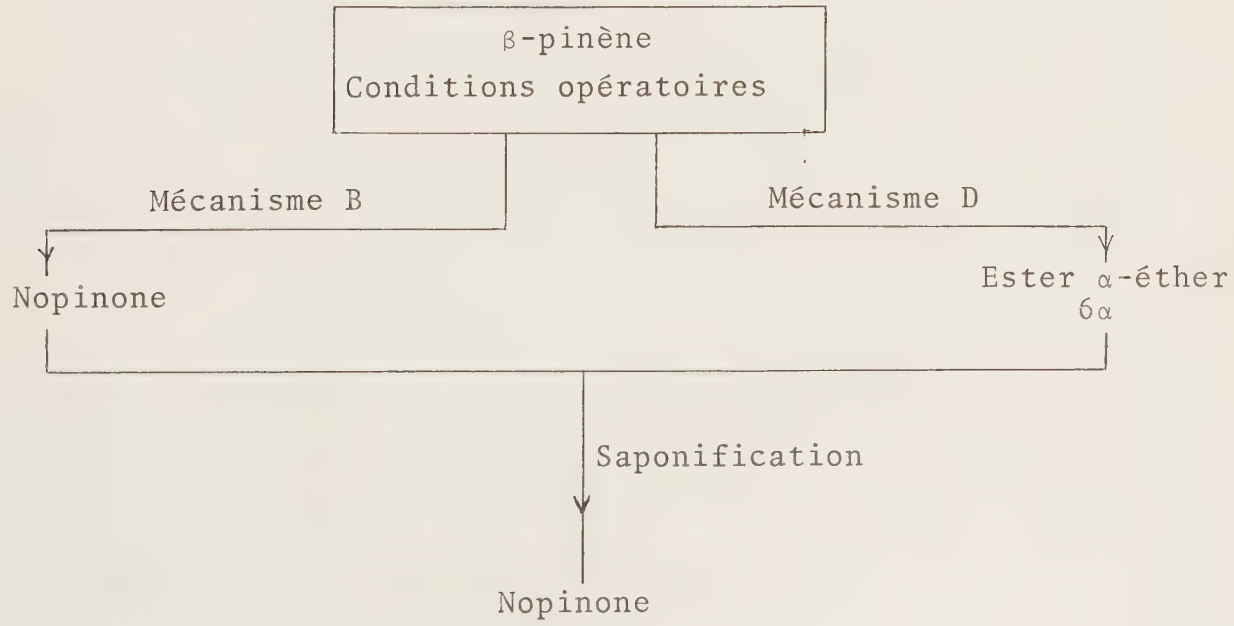
2.2.2. *ETUDE DES MECANISMES RESPONSABLES DE LA FORMATION DES DERIVES CARBONYLES*

2.2.2.1. *Origine de ces dérivés carbonylés*

Pour la nopinone, mise en évidence dans le mélange II, deux origines sont possibles :

- intervention d'un mécanisme d'addition sur la double liaison du β-pinène, suivi d'une scission au niveau de cette double liaison (mécanisme B de la partie théorique),

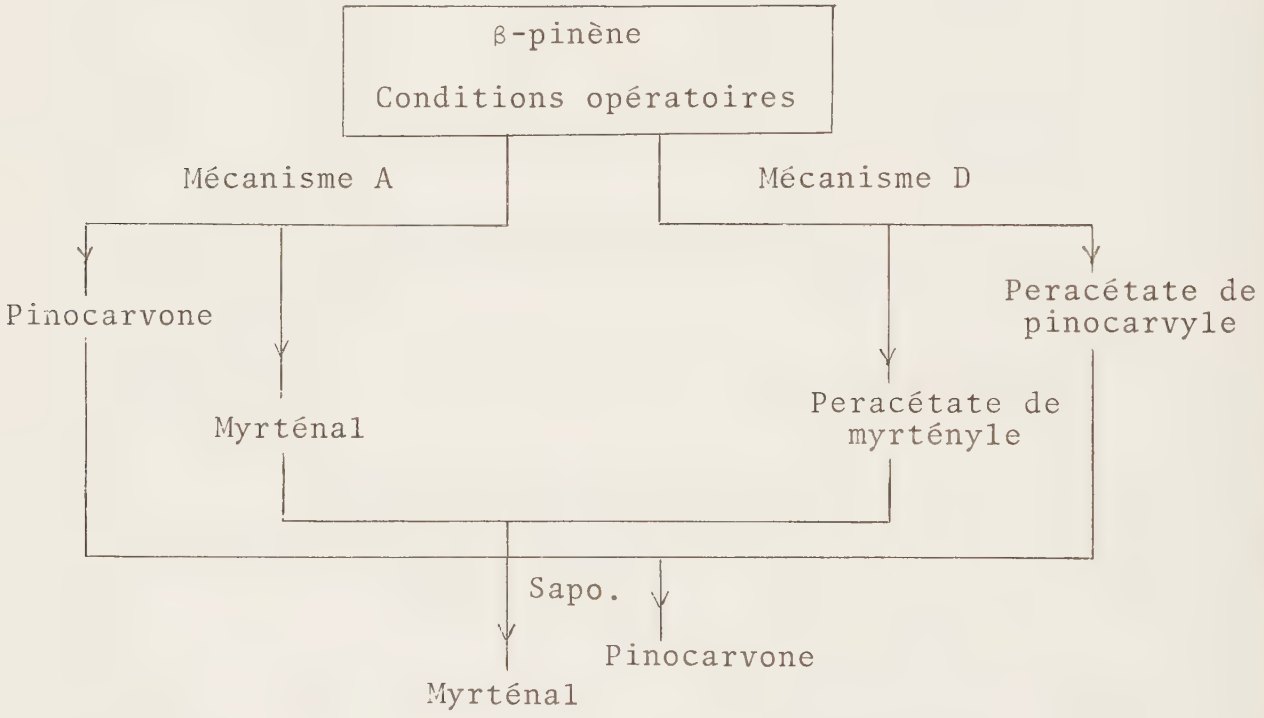
- hydrolyse, au cours de la saponification, de l'ester α-éther isomère du peracétate de myrtényle, 6p, initialement formé (mécanisme D).



Pour la pinocarvone et le myrténal, deux mécanismes peuvent également intervenir, débutant tous les deux par une attaque radicalaire allylique sur le β-pinène suivie d'une décomposition,

- soit des radicaux RO. (mécanisme A),
- soit des peresters (mécanisme D),

initialement formés.



Les mécanismes A et B interviennent effectivement puisque les dérivés carbonylés correspondants préexistent dans l'oxydat. S'il n'y a aucune ambiguité en ce qui concerne la présence de perester (valeur non négligeable de l'indice de peroxyde) il n'en est pas de même pour l'ester α-éther 6α qu'aucune méthode physique ne permet de déceler.

2.2.2.2. *Mise en évidence de l'intervention du mécanisme D*

a) Méthode utilisée pour lever l'indétermination

Si on élimine les dérivés carbonylés initiaux, par exemple au moyen du borohydrure de sodium, et si par saponification il en apparaît de nouvelles quantités, l'on aura alors levé l'indétermination comme le montre le schéma de la page 104.

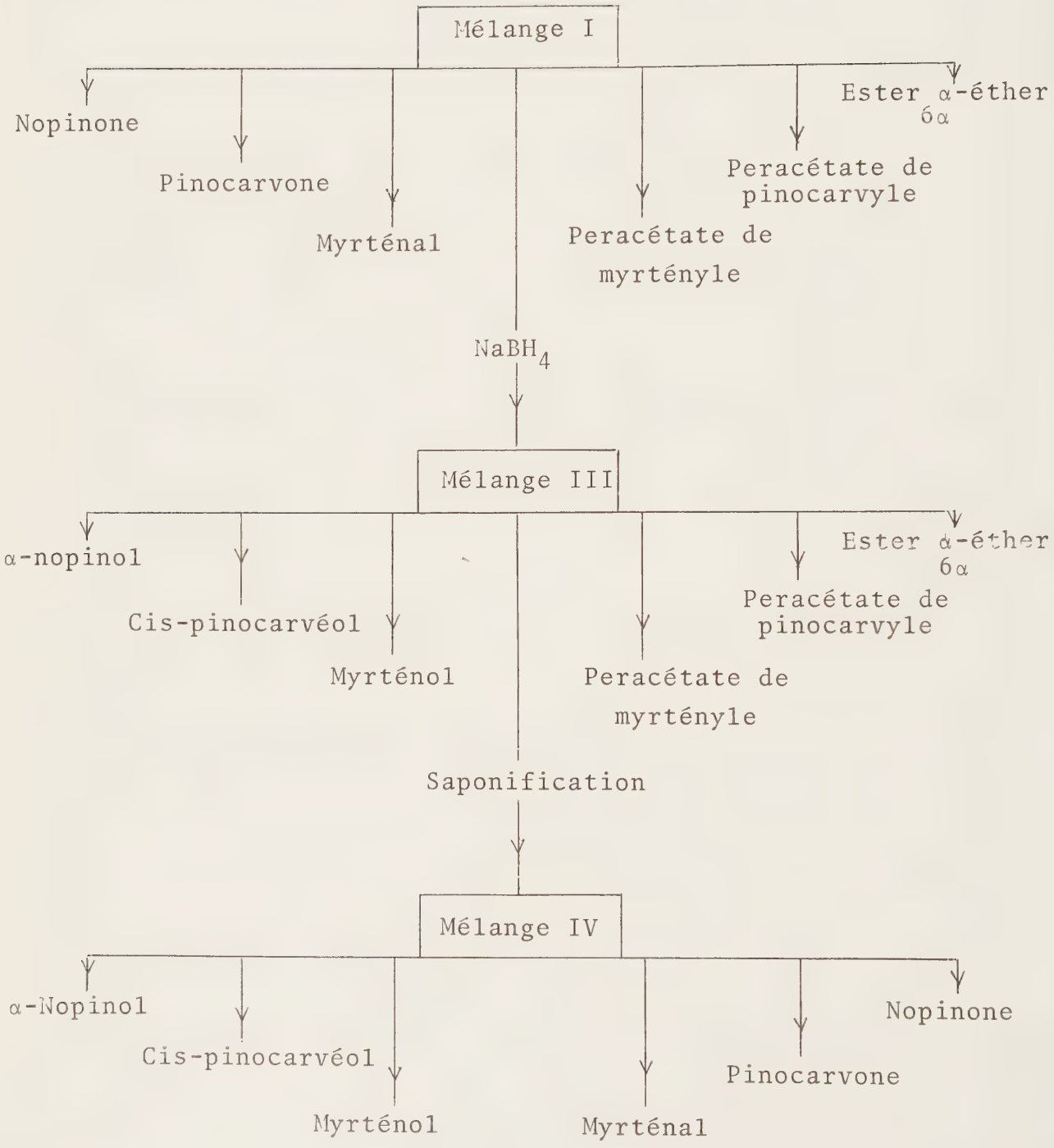
b) Réduction du mélange I au moyen de $NaBH_4$

Remarque préliminaire

Des échantillons purs de nopinone et de pinocarvone sont soumis à l'action de $NaBH_4$. Les réductions sont totales. La nopinone conduit à l'α-nopinol exclusivement ; la pinocarvone donne un mélange des deux pinocarvéols particulièrement riche en alcool cis.

Nous avons réalisé une réduction ménagée du mélange I au moyen de $NaBH_4$ en tenant compte des difficultés exposées dans les généralités.

A une suspension de 3 g de $NaBH_4$ dans 20 cm^3 d'eau, on ajoute goutte à goutte, une solution de 20 g du mélange I dans 50 cm^3 de méthanol. Le milieu réactionnel est agité


Mélange I
Nopinone
Pinocarvone
Myrténal
Peracétate de myrtényle
Peracétate de pinocarvyle
Ester α-éther 6α
NaBH4
Mélange III
α-nopinol
Cis-pinocarvéol
Myrténol
Peracétate de myrtényle
Peracétate de pinocarvyle
Ester α-éther 6α
Saponification
Mélange IV
α-Nopinol
Cis-pinocarvéol
Myrténol
Myrténal
Pinocarvone
Nopinone

et le brassage maintenu pendant une heure après la fin de l'addition. La réaction est très exothermique et il faut éviter que la température ne dépasse 35°C.

Le mélange III ne contient plus que 8 % de peresters alors que le mélange I en contenait 14 %. Il est constitué par les mêmes éléments que ce dernier à l'exception des dérivés carbonylés transformés en alcools, comme l'indiquent la CLS, la CPV et la RMN.

Le tableau 2.4 ne fait état que des transformations apportées au mélange I .

Mélange III		
CLS	CPV(*)	RMN
Disparition des produits carbonylés. Présence de α-nopinol, 73, cis-pinocarvéol, 55.	Réduction totale de la pinocarvone, 5. Transformation des traces de myrtanal, 12, en myrtanol, 72.	Absence d'aldéhyde.

Tableau 2.4

(*) La CPV n'apporte aucune indication au sujet de la nopinone et du myrténal. En effet, dans nos conditions de travail, la nopinone n'est pas séparable de l'α-nopinol ; quant au myrténal, il a le même temps de rétention que le cis-pinocarvéol et il n'est donc pas possible de constater sa disparition par cette voie.

En résumé, nous avons vérifié la disparition des dérivés carbonylés de la manière suivante :

nopinone, 8, par CLS,
pinocarvone, 5, par CLS et CPV,
myrténal, 7, par CLS et RMN.

c) Saponification du mélange III

La saponification est conduite de la manière habituelle.

La composition du mélange IV est indiquée dans le tableau 2.1. Elle est très peu différente de celle du mélange II : les différences concernent le myrténal et le myrtanal qui ne sont plus présents, ainsi que l'α-nopinol, le cis-pinocarvéol et les traces de myrtanol qui se sont formés.

Les résultats relatifs à cette étude sont groupés dans le tableau 2.5.

Mélange IV		
CLS	CPV	RMN
Permet d'isoler tous les produits présents, notamment : nopinone, 8, pinocarvone, 5 .	Confirme les résultats de CLS sauf en ce qui concerne la nopinone, 8, toujours indiscernable de l'α-nopinol, 73, Permet de chiffrer à environ 4 % la formation de pinocarvone, 5.	Absence d'aldéhyde.

Tableau 2.5

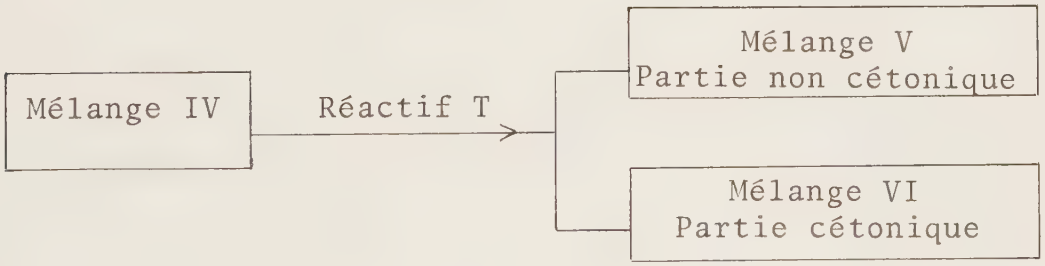
2.2.2.3. *Résumé et conclusion*

En résumé, cette série de réactions permet de conclure sur le problème des peresters seulement:

- dans le mélange I le pourcentage de peracétate de pinocarvyle - générateur de pinocarvone - est au moins égal à 4 %. Cette proportion, mesurée, ne peut être qu'inférieure à la proportion réelle en raison de la fragilité des peresters vis à vis de $NaBH_4$.

- Il ne semble pas que le peracétate de myrtényle soit présent dans le mélange I ; ceci n'est pas surprenant car les échecs rencontrés dans les essais de préparation de ce perester montrent qu'il est éminemment instable. De toutes façons, nous n'observons pas la formation de son dérivé d'hydrolyse, le myrténal.

2.2.3. *PROBLEME PARTICULIER A LA NOPINONE . ETUDE DES MELANGES V et VI*



L'étude précédente n'a pas donné toutes les informations désirées au sujet de l'ester α-éther 6α. En effet, si la CLS indique que de nouvelles quantités de nopinone apparaissent par saponification du mélange III, la CPV n'apporte pas de confirmation.

La réaction du mélange IV avec le réactif T permet d'extraire sélectivement la fraction cétonique.

Le tableau 2.6 regroupe les résultats :

Mélange V		Mélange VI	
CLS	CPV	CLS	CPV
Absence de : nopinone, 8, pinocarvone, 5.	Absence de : pinocarvone, 5.	Constitué uniquement de : nopinone, 8, pinocarvone, 5.	Constitué uniquement de : nopinone, 8, pinocarvone, 5.

Tableau 2.6

Cette dernière réaction permet donc de conclure de manière particulièrement nette en ce qui concerne la formation de nopinone au cours de la saponification. Les dosages effectués en CPV, avant et après la réaction avec le réactif T, montrent qu'il existerait dans le mélange IV environ 4 % de nopinone.

En conclusion, nous pouvons penser qu'il se forme dans le mélange I au moins 4 % d'ester α-éther 6α. La valeur réelle est certainement supérieure à celle annoncée, car les esters α-éthers ne sont pas toujours stables en présence de $NaBH_4$ (c.f. § 1.2.3.1.).

2.3. INFLUENCE DES DIFFERENTS FACTEURS

Si on compare nos résultats à ceux que BAIN ([16]) obtient lorsqu'il effectue l'oxydation initiée du β-pinène à 60°C, en l'absence d'anhydride acétique, on remarque une différence essentielle : cet auteur ne mentionne pas la formation de nopinone que nous obtenons en quantité importante. Or la majeure partie de cette cétone (14 % environ) ne devrait pas dépendre de la présence d'anhydride ; en effet MAYO ([27]) obtient également dans l'oxydation du méthylène cyclohexane, en absence de solvant, un pourcentage important de cyclohexanone. Nous avons donc réalisé des oxydations dans des conditions analogues à celles de BAIN, puis cherché à étudier l'influence sur la réaction de différents facteurs.

Nous verrons successivement et succintement :

- l'oxydation initiée du β-pinène par l'oxygène (ou par l'air) en absence d'anhydride acétique, à 80°C et à 60°C,
- l'oxydation initiée du β-pinène par l'oxygène, dans l'anhydride acétique, à 60°C,
- le chauffage à 80°C d'un mélange de β-pinène et d'anhydride acétique, en présence de lumière ultraviolette, et sans oxygène.

2.3.1. INFLUENCE DU SOLVANT

Oxydation initiée du β-pinène par l'oxygène, en absence d'anhydride acétique, à 80°C et à 60°C.

Désirant nous rapprocher le plus possible des conditions de BAIN, et dans le but d'expliciter les différences cons-

tatées entre ses résultats et les nôtres, nous avons effectué diverses manipulations répertoriées dans le tableau 2.7. Après élimination du β-pinène et réduction au moyen du bisulfite de sodium, les différentes fractions sont soumises à la CPV. Nous ne rendrons compte que des quantités de nopinone formées.

		BAIN	A	B	C	C
Conditions	T Durée IP	60°C 1600	80°C 6h 1550	80°C 10h 2500	60°C 10h 1100	60°C 15h 1550
% β-pinène transformé			25	37	6	10
% nopinone après élimination du β-pinène.			3	8	Traces	Traces

Tableau 2.7

On constate que le solvant choisi, sans être l'unique responsable de la présence de nopinone, favorise considérablement la formation de cette cétone. En effet, on décèle, à 80°C :

8 % de nopinone en absence d'anhydride acétique

14 % de nopinone en présence de ce solvant (formée par l'intermédiaire du mécanisme B).

De plus, la différence de température explique la divergence de nos résultats avec ceux de BAIN :

à 60°C il ne se forme que des traces de nopinone

à 80°C les quantités sont un peu plus importantes.

2.3.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Oxydation initiée du β-pinène par l'oxygène, dans l'anhydride acétique, à 60°C.

Les comparaisons précédentes nous ont amené à faire une étude de température en absence de solvant. Nous avons effectué une étude analogue, en présence d'anhydride acétique.

L'autoxydation du β-pinène est donc reprise à 60°C, les autres facteurs restant inchangés.

- *Résultat macroscopique*

On obtient, pour une molécule de β-pinène mise en jeu, 10 g d'oxydat brut (soit 7,5 g pour 100 g d'oléfine) contenant 65 % d'esters dont 23 % de peresters.

- *Résultat qualitatif*

Les produits formés sont les mêmes que lorsqu'on opère à 80°C. Toutefois, il semblerait que la quantité de nopinone initialement présente dans l'oxydat (donc due à l'intervention du mécanisme B) soit moins importante. Cependant là encore, il se forme une quantité non négligeable de nopinone par saponification, ce qui implique la présence de l'ester α-éther 6_α.

En conclusion, il semblerait que les mécanismes qui régissent les oxydations à 60°C et 80°C soient les mêmes, mais interviennent dans des proportions un peu différentes. On note que la quantité de produits formés est beaucoup plus grande à 80°C qu'à 60°C.

2.3.3. INFLUENCE DE L'OXYGENE

Chauffage à 80°C du mélange β-pinène-anhydride acétique, en présence de radiations ultraviolettes.

Le mélange β-pinène-anhydride acétique, dans les

proportions habituelles, est chauffé à 80°C pendant 10 heures, en présence de radiations ultraviolettes. Le contact entre les deux phases est assuré par une agitation mécanique. Pour éviter l'intervention possible de l'oxygène de l'air, un balayage d'azote est effectué.

L'extraction habituelle conduit à une huile uniquement constituée de β-pinène.

Ceci montre que l'on n'observe pas de réaction entre le β-pinène et l'anhydride acétique en l'absence d'oxygène.

CHAPITRE III

AUTOXYDATION DE L'α-PINENE

3.I. MATIERES PREMIERES ET PRODUITS DE REFERENCE

α-pinène

Il est obtenu par distillation fractionnée de l'essence de térébenthine de pin maritime. Sa pureté est confirmée par CPV (PEGA à 70°C).

Eb_{15} = 46°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4660 $\quad (\alpha)_D$ = -47,1°

Epoxy-2,3 pinane, 20

Action de l'acide para-nitroperbenzoïque sur l'α-pinène en solution dans l'éther anhydre ([50]). Ses constantes sont ([56]) :

Eb_{13} = 73-74°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4691

Verbénone , 16

L'oxydation initiée de l'α-pinène conduit après réduction par le sulfite de sodium, aux verbénols et pinène -3 ols-2 transformés par oxydation chromique en verbénone. Il est indispensable de purifier celle-ci par l'intermédiaire de sa semicarbazone ([57]).

$Eb_{0,3}$ = 58-60°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4953

Semicarbazone F = 208°C

UV : $\lambda_{max}^{éthanol}$ = 253 nm (ε_{max} = 6840) ([39])

Trans-pinène-3 ol-2, *17*

Action du tétraacétate de plomb sur l'α-pinène en solution dans le benzène ([58]) suivi de la saponification de l'acétate formé.

$Eb_{0,3}$ = 50-52°C n_D^{20} = 1,4860

Trans-verbénol, *15*

Isomérisation en milieu acide acétique du trans-acétate de pinène-3 yle-2 en acétate de trans-verbényle, suivi de saponification ([58]).

Eb_{10} = 96°C n_D^{20} = 1,4910

Cis-verbénol, *56*

Réduction de la verbénone au moyen de l'alumino-hydrure de lithium, suivie de recristallisation et de sublimation ([59]).

F = 66-68°C

Trans-carvéol, *23*

Réduction de la carvone par l'isopropylate d'aluminium. Le mélange d'alcools cis et trans (44-56%) est séparé par chromatographie préparative sur HE ([60]).

n_D^{20} = 1,4961

Dinitro-3,5 benzoate F = 113°C

Cis-Carvéol, 74

Réduction de la carvone au moyen de l'alumino-hydrure de lithium. L'alcool cis formé à 90% est purifié par chromatographie préparative sur HE.

Eb_1 = 87-88°C n_D^{20} = 1,4975

Aldéhyde campholénique, 19

Isomérisation quantitative de l'époxy-2,3 pinane en présence de bromure de zinc ([61]). Ses constantes sont en accord avec celles données par ARBUZOV ([62]) et par ROYALS et HARREL ([63]).

Eb_1 = 50-55°C n_D^{26} = 1,4670

Semicarbazone F = 138-139°C

Aldéhyde pinonique, 18

Ozonation de l'α-pinène ([64]).

$Eb_{1,5}$ = 92°C n_D^{20} = 1,4610

Verbénène, 75

Débromhydratation, en présence de γ-collidine, du bromure de myrtényle ([65]), obtenu lui-même par action du N-bromo-succinimide sur le β-pinène. Les constantes du produit purifié par chromatographie préparative sur CX 20M sont les suivantes :

n_D^{20} = 1,4991

UV : $\lambda_{max}^{méthanol}$ = 245,5 nm (ε= 12 620) ([39])

Pinane diol-2,3, 21

L'oxydation permanganique de l'α-pinène,à basse température, conduit à un mélange d'hydroxy-2 pinocamphone et de pinane diol-2,3 séparés par distillation ([66]). Le diol est recristallisé dans l'éthanol.

F = 55,5-56°C

Hydroxy-2 pinocamphone, 22

La première fraction de la distillation précédente conduit au cétol dont les constantes sont ([66]):

F = 34-35°C $\quad n_D^{20} = 1,4900$

Sobrérol, 25

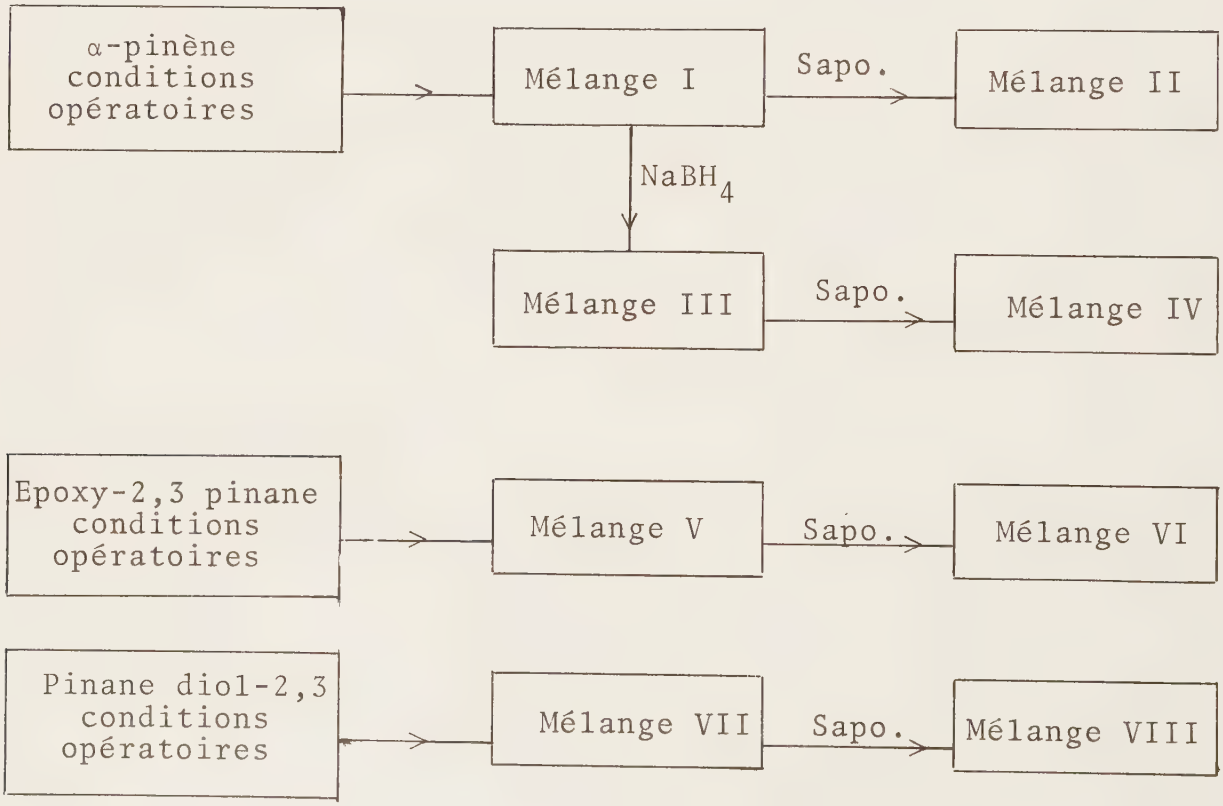
Hydrolyse acide de l'époxy-2,3 pinane ([67]).

F = 150°C

3.2. ETUDE DE L'α-PINENE

L'oxydation d'une molécule d'α-pinène en présence de deux molécules d'anhydride acétique pendant 10 heures, à 80°C, conduit à 16 g d'oxydat brut constitué de 80 % d'esters dont 5% de peresters.

Afin d'élucider les mécanismes qui régissent cette oxydation, nous avons, comme dans le cas du β-pinène, effectué plusieurs réactions chimiques schématisées ci-dessous :



Le tableau 3.1. regroupe les résultats de nos recherches.

	Mélange I	Mélange II
Trans-verbénol, 15, Acétate	P CLS	P CPV-CLS
Verbénone, 16,	P	P CPV-CLS
Trans-pinène-3 ol-2, 17, Acétate	P CLS	P CPV-CLS
Myrténol, 6, Acétate	P CLS	P CPV-CLS
Myrténal, 7,	P	P CPV-CLS
Trans-pinocarvéol, 4, Acétate	P CLS	P CPV-CLS
Pinocarvone, 5,	P CPV	P CPV
Nopinone, 8,	Absent	P CPV-CLS
Trans-carvéol, 23, Acétate	P	P CPV-CLS
Carvone, 24,	P CPV	P CPV
Pinane diol-2,3, 21, Acétate	P	P CPV
Hydroxypinocamphone, 22,	P	P CPV
Aldéhyde pinonique, 18,	P CLS	P
Aldéhyde campholénique, 19,	P	P CPV
Epoxy-2,3 pinane, 20,	P CLS	P CPV-CLS
Sobrérol, 25, Acétate	P	P CPV-CLS
Ester α-éther 6α,	P	Disparu

Tableau 3.1.

P = présent

CPV : celles-ci sont effectuées sur deux colonnes, CX 20M (4m) et VD, dans différentes conditions de température :
- en isotherme à 200°C (CX 20M) et 160°C (VD)
- en programmation linéaire : $T_{départ}$ = 90°C, gradient de T = 2°/minute.

3.2.I. *IDENTIFICATION DES PRODUITS DE LA REACTION*

3.2.I.I. *Etude des mélanges I et II*

a) Mélange I

Mélange I	
CLS	CPV
Epoxy-2,3 pinane, 20 , Acétate de trans-pinène-3 yle-2, 17e, Acétate de trans-pinocarvyle, 4e , Acétate de trans-verbényle, 15e, Acétate de myrtényle, 6e, Verbénène, 75, (1) Aldéhyde pinonique, 18, (2).	Verbène, 75, Pinocarvone, 5, (3) Carvone, 24, (3).

Tableau 3.2

(1) Le verbénène isolé par CLS est identifié par spectroscopie IR et UV. Il n'a pas été mentionné dans le tableau 3 de la partie théorique, car on le trouve en faible quantité. Il provient de la déshydratation d'acétate tertiaire tel que l'acétate de pinène-3 yle-2, 17e.

(2) La fraction de CLS qui contient l'aldéhyde pinonique n'est pas pure. La présence de l'aldéhyde est mise en évidence par IR et CPV de cette fraction.

(3) Le temps de rétention en CPV, seul, ne peut pas être une

preuve formelle de la présence de ces deux cétones. L'argument définitif a été la disparition des pics correspondants, après réduction du mélange au moyen de $NaBH_4$ ou après réaction avec le réactif T, et l'apparition de pics correspondant au cis-pinocarvéol et aux cis et trans-carvéols après la réduction.

b) Mélange II

Les résultats précédents sont confirmés et complétés après saponification du mélange I.

Mélange II	
CLS	CPV
Confirme les résultats précédents : Epoxy-2,3 pinane, 20, Trans-pinène-3 ol-2, 17, Trans-pinocarvéol, 4, Trans-verbénol, 15, Myrténol, 6. Complète ces résultats : Verbénone, 16, Trans-carvéol, 23, Traces de myrténal, 7.	Confirme les résultats de CLS, Permet d'effectuer un dosage.

Tableau 3.3

Au cours de l'oxydation plus simple du β-pinène, nous avons vu que l'époxy-2,10 pinane et le pinane diol-2,10 initialement formés ne sont pas stables dans le milieu réactionnel et conduisent à des dérivés nouveaux. Cette raison, jointe aux faits que dans le cas de l'α-pinène, quelques fractions isolées par CLS n'ont pas été identifiées, et que de nombreux pics de CPV n'ont pas été attribués, nous a amenés à étudier plus par-

ticulièrement l'évolution de l'époxy-2,3 pinane et du pinane diol-2,3.

3.2.I.2. Evolution de l'époxy-2,3 pinane, 20.

5 g d'époxy-2,3 pinane en solution dans 75 cm^3 d'anhydride acétique sont traités dans les conditions expérimentales habituelles.

Après extraction, la partie organique (mélange V) qui contient un pourcentage important d'esters est saponifiée (mélange VI).

La composition du mélange VI (époxy-2,3 pinane non transformé, aldéhyde campholénique, trans-pinocarvéol, trans-carvéol et sobrérol) est déterminée par des études chromatographiques.

Mélange V		Mélange VI	
CLS	CPV	CLS	CPV
Aldéhyde campholénique, 19, Acétate de trans-pinocarvyle, 4e.	Aldéhyde campholénique, 19. (*)	Aldéhyde campholénique, 19, Trans-pinocarvéol, 4, Trans-carvéol, 23, Sobrérol, 25.	Aldéhyde campholénique, 19, Trans-pinocarvéol, 4, Trans-carvéol, 23, Sobrérol, 25, La CPV permet le dosage.

Tableau 3.4

(*) On a également montré par CPV, qu'une réduction du mélange V au moyen de $NaBH_4$ transforme l'aldéhyde campholénique en

alcool dont le temps de rétention est identique à celui d'un échantillon préparé pour référence.

Les résultats qualitatifs et quantitatifs de la transformation de l'époxy-2,3 pinane dans les conditions expérimentales ont été donnés dans le tableau 15 de la partie théorique.

L'aldéhyde campholénique et le sobrérol sont effectivement mis en évidence et caractérisés dans le mélange obtenu à partir de l'α-pinène.

Il semble que la totalité de l'aldéhyde campholénique présent dans les produits d'oxydation de l'α-pinène soit issu de l'époxy-2,3 pinane. Il n'en est pas de même en ce qui concerne le sobrérol pour lequel il existe une deuxième origine.

3.2.I.3. *Evolution du pinane diol-2,3, 21.*

Etant donné que le diol n'est présent qu'à l'état de traces dans le mélange réactionnel et qu'il nous a été impossible d'en connaître la stéréoisomérie, nous avons préparé un diol par oxydation permanganique de l'α-pinène et nous avons fait réagir 5 g de ce diol, en présence de 75 cm^3 d'anhydride acétique, dans les conditions habituelles.

Le mélange VIII obtenu après saponification de ce mélange VII contient, outre le diol non transformé, de la carvone, du trans-carvéol, du sobrérol et de l'hydroxy-2 pinocamphone, mis en évidence de la manière suivante (tableau 3.5) :

Mélange VII		Mélange VIII	
CLS	CPV	CLS	CPV
Carvone, 24, Hydroxy pinocamphone, 22.	Carvone, 24, (*) Hydroxy pinocamphone, 22.	Carvone, 24 , Trans-carvéol, 23, Sobrérol, 25, Hydroxy pinocamphone, 22.	Carvone, 24, Trans-carvéol, 23 , Sobrérol, 25, Hydroxy pinocamphone, 22. La CPV permet le dosage

Tableau 3.5

(*) Autre preuve de la présence de la carvone :
la réduction du mélange VII au moyen de $NaBH_4$ conduit à un nouveau mélange dans lequel cette cétone a disparu et s'est transformée en cis- et trans-carvéols effectivement décelés par CPV.

L'ensemble de ces résultats a été donné dans le tableau 25 de la partie théorique.

Cette expérience a permis de mettre en évidence, dans l'étude de l'α-pinène la présence d'hydroxy pinocamphone et de pinane diol-2,3. Elle a permis en outre, de montrer que les traces de carvone et d'hydroxy pinocamphone décelées proviennent du diol ; ce diol n'est initialement formé qu'en très faible quantité puisque le sobrérol auquel il donne naissance (100 % de diol donne environ 35 % de sobrérol) est peu abondant (2 %).

3.2.2. ETUDE DES MECANISMES RESPONSABLES DE LA FORMATION DES DERIVES CARBONYLES

Ces dérivés carbonylés sont présents en faible quantité. On distingue trois groupes :

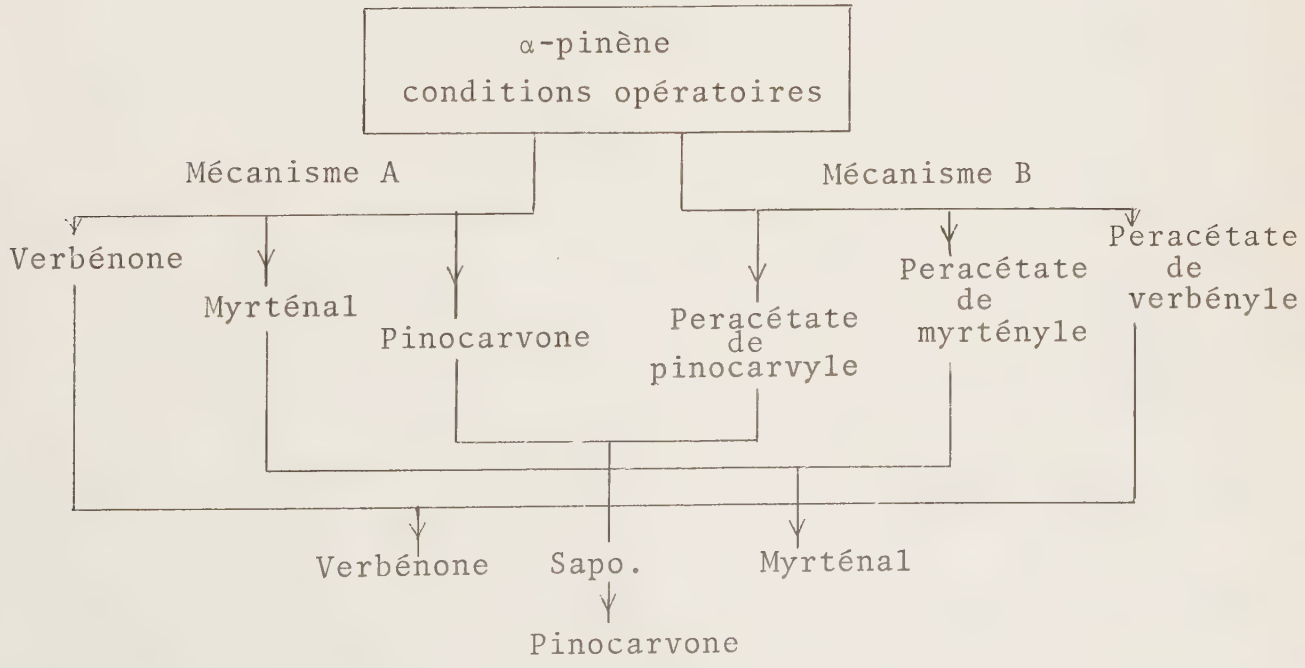
- verbénone (4 %), myrténal (traces), pinocarvone (traces)
- aldéhyde pinonique (traces)
- nopinone (2 %).

3.2.2.I. Verbénone, I6, pinocarvone, 5, myrténal, 7.

Deux mécanismes sont possibles. Ils débutent tous deux par une attaque radicalaire allylique sur l'α-pinène ; cette attaque est suivie d'une décomposition :

- soit de radicaux alcoxy RO. (mécanisme A développé dans la partie théorique),
- soit des peresters (mécanisme D),

préalablement formés.



Comme dans le cas du β-pinène, une réduction de l'oxydat au moyen de $NaBH_4$ a été tentée (mélange III), avant la saponification (mélange IV) ; la faible quantité de produits carbonylés dont nous souhaitons connaître la provenance, rend l'étude très difficile et ne permet donc pas de résoudre le problème, comme nous allons l'expliquer.

a) Mélange III

La réduction transforme les traces de cétones et aldéhyde en alcools : cis-verbénol, 56, cis-pinocarvéol, 55 et myrténol, 6 (nous avons montré par ailleurs que la réduction de la verbénone et de la pinocarvone au moyen de $NaBH_4$ conduit presque exclusivement au cis-verbénol (95 %) et au cis-pinocarvéol).

Mélange III	
CLS	CPV
Traces d'alcools difficilement décelables. Absence de dérivés carbonylés. (*)	Ne permet pas de conclure car le mélange est trop complexe.

Tableau 3.6

(*) Le fait de ne pas déceler de dérivés carbonylés par CLS n'établit pas pour autant, de manière irréfutable, que la réduction est totale. En effet, on a vu que la chromatographie ne permet pas de séparer convenablement ces dérivés des esters présents.

b) Mélange IV

La saponification du mélange III devrait transformer les peresters éventuellement présents en cétones et aldéhyde.

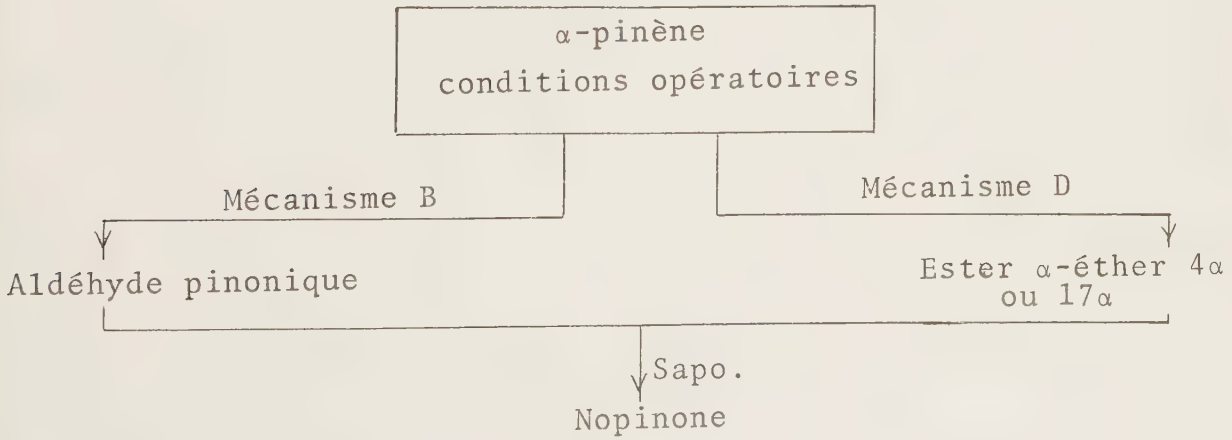
Les quantités de dérivés carbonylés susceptibles de se former par cette voie sont tellement faibles (traces), qu'il n'est pas possible de les mettre en évidence dans un mélange aussi complexe.

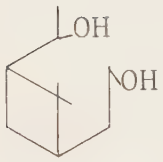
En résumé, nos tentatives ont été vouées à l'échec. Nous pensons que la verbénone, la pinocarvone, et le myrténal se forment partiellement par l'intermédiaire du mécanisme A (puisqu'ils sont présents dans l'oxydat à l'état de traces). Il est plus difficile de conclure en ce qui concerne le mécanisme D. Toutefois, la très faible valeur de l'indice de peroxyde de l'oxydat brut semble indiquer que la probabilité d'intervention de ce mécanisme D est très faible sinon nulle.

3.2.2.2. *Aldéhyde pinonique*, *18*

Pour lui deux origines sont possibles :

- Intervention d'un mécanisme d'addition sur la double liaison de l'α-pinène, suivie d'une scission au niveau de cette double liaison (mécanisme B),
- Hydrolyse des esters α-éthers 4α ou 17α initialement formés (mécanisme D).





76

Dans ce cas, il n'y a aucune ambiguité : l'aldéhyde pinonique est présent dans l'oxydat à l'état de traces (CPV et CLS). Une réduction au moyen de $NaBH_4$ du mélange initial transforme intégralement ce cétoaldéhyde en diol 76 , identifié par comparaison de son temps de rétention en CPV avec celui de l'alcool préparé pour référence. Une saponification ultérieure ne fait pas reparaître l'aldéhyde.

De plus une raison importante s'oppose à l'intervention du mécanisme D. L'aldéhyde proviendrait d'une hydrolyse des peracétates de pinène-3 yle-2 ou de pinocarvyle ; or, il existe peu de dérivés issus des radicaux correspondants, et parmi ceux-ci, la probabilité de présence des peresters et des esters α-éthers, est très réduite.

3.2.2.3. *Nopinone*, 8

Il ne peut y avoir de doute sur l'origine de la nopinone car celle-ci n'apparaît qu'après saponification, soit de l'oxydat brut, soit de l'oxydat réduit par $NaBH_4$.

Sa formation est donc due à l'hydrolyse de l'ester α-éther 6α, isomère du peracétate de myrtényle.

Ceci ne paraît pas anormal ; en effet bien que l'on remarque là encore que le pourcentage d'attaque sur l'atome de carbone 10 est faible, il semblerait, d'après les résultats obtenus sur le β-pinène, que l'ester α-éther correspondant se forme plus facilement .

3.3. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Nous avons réalisé une oxydation de l'α-pinène à 60°C, les autres conditions demeurant inchangées.

Une molécule d'α-pinène conduit seulement à 8 g d'oxydat contenant 60 % d'esters dont 9% de peresters.

On note là aussi que la quantité de produits oxydés est beaucoup plus importante à 80°C qu'à 60°C.

CHAPITRE IV

AUTOXYDATION DU CARVOMENTHENE

4.1. MATIERES PREMIERES ET PRODUITS DE REFERENCE

Carvomenthène (p-menthène-1)

Hydrogénation du limonène en solution dans l'éthanol absolu, en présence de nickel de Raney, à température et pression ordinaires ([68]).

Eb_{25} = 74-75°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4578 $\quad (\alpha)_D$ = +17,8°

Epoxy-1,2 p-menthane, 35

Action de l'acide para-nitroperbenzoïque sur le carvomenthène, dans l'éther anhydre suivant la méthode de VILKAS ([50]). Ses constantes sont en accord avec celles de KERGOMARD ([69]).

Eb_{14} = 76-78°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4508

Carvotanacétone, 28

Hydrogénation partielle de la carvone en solution acétique et en présence de platine d'Adams ([70]). Elle est purifiée par l'intermédiaire de sa semicarbazone. Ses constantes sont ([44]) :

Eb_{12} = 95-98°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4804

Semicarbazone F = 171°C

Dinitro-2,4 phénylhydrazone F = 188°C

Cis et trans-carvotanacétols, 27 et 26

Réduction de la carvotanacétone par l'alumino-hydrure de lithium. Le mélange cis-trans (90-10%)($Eb_{0,3}$ = 62-64°C ([71])) est fractionné par chromatographie préparative sur colonne HE à 170°C.

cis n_D^{20} = 1,4812

trans n_D^{20} = 1,4790

Une deuxième méthode passe par l'intermédiaire du mélange des acétates ; ceux-ci sont obtenus par traitement à l'acétate de sodium du bromocarvomenthène préparé par action du NBS sur le carvomenthène en solution acétique ([72]).

Eb_1 = 78°C n_D^{20} = 1,4667

Pipéritone, 33

Produit commercial ; ses constantes sont :

Eb_3 = 84°C n_D^{20} = 1,4848

UV : $\lambda_{max}^{éthanol}$ = 235,5 nm (ε_{max} = 17 780) ([73])

Cis et trans pipéritols, 32 et 31

Chlorhydratation, par l'acide chlorhydrique sec, d'un mélange d'α et de β-phellandrènes. Un traitement par l'acétate de sodium en milieu acétique conduit aux acétates de piperityle ([74]).

Eb_1 = 65°C n_D^{20} = 1,4695

Les alcools obtenus par saponification :

($Eb_{0,3}$ = 64-66°C) sont fractionnés par chromatographie préparative

sur colonne HE à 170°C.

cis n_D^{20} = 1,4780

trans n_D^{20} = 1,4784

cis et trans-p-menthène-2 ols-1, *30* et *29*

Hydrolyse du chlorhydrate de phellandrène précédent,au moyen d'une solution de carbonate de potassium à 20 % ([75]).

Eb_{11} = 88-92°C n_D^{20} = 1,4710

Hydroxy-1 néocarvomenthol, *36*

Hydrolyse de l'époxy-1,2 p-menthane par une solution sulfurique à 1%, suivie d'une déshydratation sous pression réduite du produit brut obtenu (F = 51°C). La recristallisation (éther de pétrole-éther) donne l'alcool

F = 88-89°C.

La configuration de ce diol est confirmée par son spectre infrarouge, en solution dans le tétrachlorure de carbone (0,01 m/l) ; il possède une bande unique et fine à 3623 cm^{-1} correspondant à la bande $\nu_{O-H\ libre}$ ([76])([77])([78])

Isopropyl-3 céto-6 heptanal, *59*

Oxydation du diol précédent, en solution dans le THF, par une solution aqueuse de métapériodate de sodium ([79])([31])

$Eb_{0,5}$ = 83-85°C n_D^{20} = 1,4489

Acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène, *34*

La cyclisation de l'isopropyl-3 céto-6 heptanal au moyen de la potasse conduit à plusieurs composés. La fraction légère de distillation est un mélange d'acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène et de formyl-1 méthyl-2 isopropyl-5 cyclopentène, *61* (60-40 % en CPV) séparés grâce à la différence de solubilité de leurs semicarbazones dans l'éthanol absolu, à froid ([31]).

$Eb_{0,5}$ = 56-57°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4717

Semicarbazone F = 226°C

Dinitro-2,4 phénylhydrazone F = 176°C.

UV : $\lambda_{max}^{éthanol}$ = 239 nm (ε_{max} = 10 900) ([80])([81])

p-menthanols-1, *42-43*

Hydrogénation catalytique des cis et trans β-terpinéols ([82]) suivie d'un fractionnement par chromatographie préparative sur CX 20M.

cis Eb_3 = 67-68°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4600

trans F = 45-46°C

carvomenthols, *38 à 41*

La réduction des carvotanacétols en présence de nickel de Raney conduit aux quatre stéréoisomères (CPV).

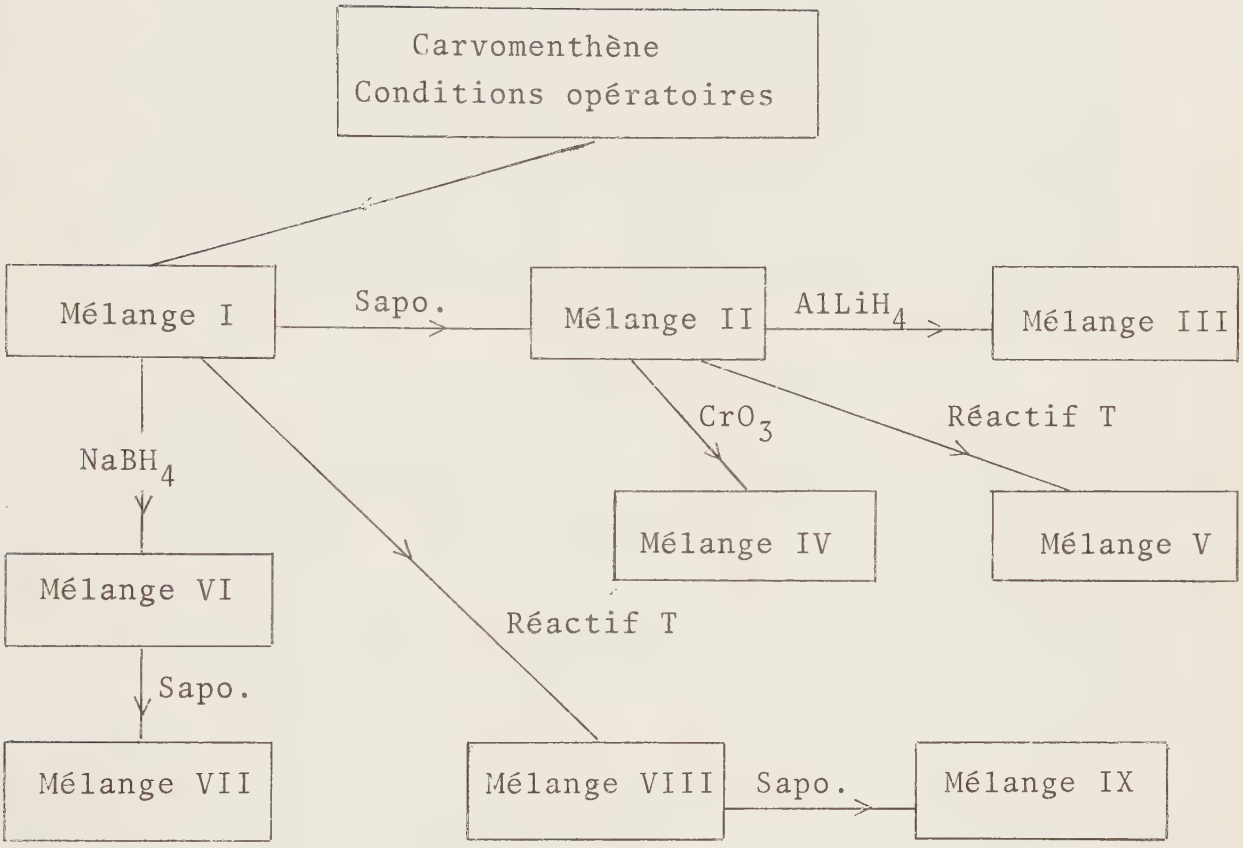
Eb_2 = 75-78°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4660

4.2. ETUDE DU CARVOMENTHENE

Une molécule de carvomenthène est oxydée dans les conditions habituelles ; elle conduit à 66 g de produit brut, contenant 80 % d'esters dont 15 % de peresters.

Les différentes transformations que nous avons fait subir au carvomenthène conduisent aux mélanges suivants :

Mélange I : oxydat brut
Mélange II : oxydat saponifié
Mélange III : mélange II réduit au moyen de $AlLiH_4$
Mélange IV : mélange II oxydé au moyen de CrO_3
Mélange V : mélange II débarassé des cétones au moyen du réactif T.
Mélange VI : oxydat réduit au moyen de $NaBH_4$
Mélange VII : mélange VI saponifié
Mélange VIII: oxydat débarassé des cétones au moyen du réactif T.
Mélange VIII bis : partie cétonique de l'oxydat séparée au moyen du réactif T.
Mélange IX : mélange VIII saponifié.



Les mélanges I, II et III ont permis d'identifier les différents produits formés par oxydation du carvomenthène.

Les mélanges II, III, IV et V ont permis de connaître les pourcentages de ces constituants.

Enfin l'étude des mélanges VI, VII, VIII et IX donne des renseignements sur les mécanismes de la réaction.

Le tableau récapitulatif 4.1. résume la composition de tous ces mélanges.

	Mél. I	Mél. II	Mél. III	Mél. IV	Mél. V	Mél. VI	Mél. VII	Mél. VIII	Mél. IX	Mél. VIIIbis
Carvotanacétone, 28,	P D	P CPV CLS	Absent	P CLS CPV	A CPV	Absent	P CLS CPV	A CLS CPV	P CLS CPV	P CPV CLS
Carvotanacétols, 26,27, Acétates,	P CLS	P CPV CLS	P CPV CLS		P CPV CLS	P CPV P	P CPV CLS	P	P CPV CLS	
Pipéritone, 33,	P	P CLS CPV	Absent	P CLS CPV	A CPV	A	P CLS	A CLS	P CLS	P CPV CLS
Pipéritols, 31, 32, Acétates,	P	P CPV CLS	P CPV CLS		P CPV CLS	P CPV P	P CPV CLS	P	P CPV CLS	
p-menthène-2 ols-1, 29, 30 Acétates,	P CLS	P CLS CPV	P CPV CLS		P CPV CLS	P	P CPV CLS	P	P CPV CLS	
Acétyl-1 isoPr-4 cyclopentène, 34,	Absent	P CLS CPV	Absent	P CLS CPV	A CPV	Absent	P CLS CPV	Absent	P CLS CPV	P CPV CLS
Epoxy-1,2 p-menthane, 35,	P D CLS	P CLS CPV	P CPV CLS	P CPV	P CPV	P CPV	P CPV	P CPV	P CPV	
p-menthane diol-1,2, 36, Acétate	P	P CLS CPV	P CPV CLS		P CPV	P CPV	P CPV	P	P CPV	
p-menthanols, 42, 43, Acétates	P	P CPV	P CPV		P CPV	P CPV	P CPV	P	P CPV	
Carvomenthols 38 à 41, Acétates	P	P CPV	P CPV		P CPV	P CPV	P CPV	P	P CPV	
Carvomenthone, 37,	P	P CPV	Absent	P CPV	A CPV	Absent		A CPV		
(IsoPr-4 cyclopentényl-1)-1 éthanol, 78,			P CPV							
Ester α-éther 26α, 27α,	P	Absent	Absent	Absent		P		P	Absent	
Peracétate carvotanacétyle, 27p, 26p	P IP	Absent	Absent	Absent		P IP	Absent	P	Absent	

Tableau 4.1.

Notes sur les techniques utilisées

Distillation : elle est effectuée sous une pression très réduite (cf. § 1.2.2.3.)

CPV : elles sont réalisées sur colonne CX 20 M (4m). On observe deux paliers de température :
160°C pendant 1 heure, puis
200°C pendant 1 heure supplémentaire.

Indépendamment de ces mélanges nous avons étudié les produits acides formés au cours de l'oxydation. Nous avons ainsi décelé la présence de l'acide isopropyl-3 céto-6 heptanoïque, 44, identifié par l'intermédiaire de :

- son ester méthylique
- l'isopropyl-3 heptanediol-1,6 obtenu par réduction du cétoacide au moyen de $AlLiH_4$.

Ces deux dérivés ont les mêmes caractéristiques que l'ester et le diol correspondants préparés pour référence.

4.2.I. IDENTIFICATION DES PRODUITS DE LA REACTION

4.2.I.I. Mélange I

Bien que plus facile que les études correspondantes effectuées dans le cas de l'α-pinène et du β-pinène, l'étude du mélange I apporte peu d'éléments (tableau 4.2).

Notons que la distillation a permis d'isoler l'époxy-1,2 p-menthane, 35,et la carvotanacétone, 28.

Mélange I		
CLS	CPV	RMN
Phellandrènes, 77, (*) Epoxy-1,2 p-menthane, 35, Acétates de carvotanacétyle, 26e et 27e, Acétates de p-menthène-2 yle-1, 29e,et 30e.	Tous les pics sont identifiés mais correspondent d'une manière générale à des mélanges.	Absence d'aldéhyde.

Tableau 4.2.

(*) Comme le verbénène dans le cas de l'α-pinène, les phellandrènes, 77, proviennent d'une déshydratation des acétates de p-menthène-2 yle-1.

Afin de séparer les composés carbonylés qui semblent être en quantité importante dans l'oxydat, nous avons traité le mélange I par le dinitro-2,4 phénylhydrazine. Une CLS est effectuée sur le dérivé cristallisé obtenu. Sur la colonne, trois zones colorées se séparent. Seule, la première, la plus importante, est recueillie : ses caractéristiques sont celles de la dinitro-2,4 phénylhydrazone de la carvotanacétone.

En conclusion, cette première étude nous montre la présence des phellandrènes, de l'époxy-1,2 p-menthane, des acétates de carvotanacétyle et de p-menthène-2 yle-1, et de la carvotanacétone, et probablement d'autres cétones ; elle montre aussi qu'il n'y a pas d'aldéhyde dans le mélange I .

4.2.I.2. Mélange II

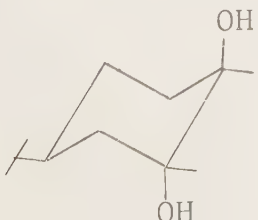
La saponification du mélange I permet une identification plus facile et presque complète (tableau 4.3).

Mélange II		
CLS	CPV	RMN
Epoxy-1,2 p-menthane, 35, Carvotanacétone, 28, Acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène, 34, Pipéritone, 33, Carvotanacétol, 26, 27, (1) . p-menthène-2 ol-1 29, 30, (1). Pipéritol, 31, 32, (1). Hydroxy-1 néocarvomenthol, 36, (2).	Confirme tous ces résultats sauf en ce qui concerne: la pipéritone, 33, le trans-pipéritol, 31, le trans-carvotanacétol, 26, dont les temps de rétention sur la colonne utilisée sont identiques. Montre la présence des phellandrènes, 77. Permet de préciser la stéréoisomérie de certains alcools : cis et trans-p-menthène-2 ols-1, 30, et, 29, cis-pipéritol, 32, cis-carvotanacétol, 27. Permet un dosage.	Absence d'aldéhyde

Tableau 4.3

(1) En CLS nous ne nous sommes pas attachés à la stéréoisomérie des monoalcools, étudiés en CPV.

(2) Il s'agit bien de cet isomère du p-menthane diol-1,2 . Sa configuration a été établie d'une manière sûre par spectroscopie infrarouge ; en effet, c'est le seul isomère de la série qui donne en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone, une bande unique et fine à 3625 cm^{-1} correspondant à la vibration ν_{OH} libre [76][77][78].



4.2.1.3. Mélange III

L'étude de ce mélange permet de :

- déterminer les proportions respectives de pipéritone, de trans-pipéritol et de trans-carvotanacétol dans le mélange II (cf. § 4.2.2.2).
- identifier les derniers pics inconnus donnés par la CPV pour le mélange II à tous les isomères des hydroxy-1 et hydroxy-2 p-menthane (p-menthanols-1 et carvomenthols).

On sait qu'en présence de $AlLiH_4$ et dans certains cas, l'époxy-1,2 p-menthane, 35, est transformé en alcools saturés, par ouverture de l'hétérocycle ([83]).

5 g d'époxyde ont été soumis pendant 2 heures à l'action de 0,7 g d'$AlLiH_4$ dans les conditions d'une réduction.

La fraction transformée (70 %) est ainsi constituée (CLS, CPV) :

80 % de trans-p-menthanol, 42,
10 % de cis-p-menthanol, 43,
8 % de néocarvomenthol, 38,
2 % d'isocarvomenthol, 40.

Traité dans les conditions d'une réduction, le mélange II conduit au mélange III dans lequel on observe (tableau 4.4) :

Mélange III - Résultats partiels de CPV
Diminution du pic correspondant à : époxy-1,2 p-menthane, 35.
Augmentation des pics correspondant à : trans-p-menthanol-1, 42, néocarvomenthol, 38, cis-p-menthanol-1, 43, isocarvomenthol, 40,
Identification du pic correspondant à : carvomenthone, 37.

Tableau 4.4

Cette étude a permis d'identifier dans le mélange II la carvomenthone (CPV) :

- le pic correspondant à la carvomenthone disparaît dans le mélange III
- il augmente par oxydation chromique du mélange II
- il a le même temps de rétention que la cétone de référence.

A ce stade de l'étude, on peut donner un premier résultat de dosage (tableau 4.5).

Mélange II - CPV			
Epoxy-1,2 p-menthane, 35,	6 %	Cis-pipéritol, 32,	1 %
Trans-p-menthanol-1, 42,	2 %	Carvotanacétone, 28,	13 %
Trans-p-menthène-2 ol-1, 29,	3 %	Carvomenthol, 39,	1 %
Carvomenthone, 37,	2 %	Pipéritone, 33, Trans-pipéritol, 31, Trans-carvotanacétol, 26,	17 %
Cis-p-menthanol-1, 43,	1 %		
Cis-p-menthène-2 ol-1, 30,	2 %		
Néocarvomenthol, 38,	1 %	Cis-carvotanacétol, 27,	4 %
Acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène, 34,	17 %	Hydroxy-1 néocarvomenthol, 36.	18 %
Isocarvomenthol, 40,	Traces		

Tableau 4.5

4.2.2. *DETERMINATION DES PROPORTIONS RESPECTIVES DE PIPERITONE, 33 TRANS-PIPERITOL, 31, ET TRANS-CARVOTANACETOL, 26.*

Afin de déterminer les proportions respectives de pipéritone, de trans-pipéritol et de trans-carvotanacétol, inséparables par CPV sur la colonne utilisée, nous avons :

- d'une part, repris l'étude chromatographique sur une autre colonne,
- d'autre part, soumis le mélange II à quelques réactions chimiques.

4.2.2.1. *CPV du mélange II sur Versamid à 120°C*

Nous avons choisi cette colonne car c'est la seule sur laquelle la pipéritone soit séparée à la fois du trans-pipéritol et du trans-carvotanacétol. Aucun autre produit présent n'a un temps de rétention identique à celui de la pipéritone, sur cette colonne. Ceci a permis de chiffrer à environ 4 % la quantité de cette cétone.

4.2.2.2. *Réactions chimiques*

a) Réduction du mélange II au moyen de $AlLiH_4$ - Mélange III

Mélange III - Résultats partiels	
CLS	CPV
Absence de pipéritone, 33, carvotanacétone, 28, acétyl-1 isopropyl-4 cylopentène, 34.	Absence de carvotanacétone, 28, acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène, 34, carvomenthone, 37. Conclusion impossible au sujet de la pipéritone, 33. Présence de 1'(isopropyl-4 cyclopentényl-1)-1 éthanol, 78. (*)

Tableau 4.6

(*) Cet alcool qui est l'alcool de réduction de l'acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène (cf. § 4.3.1) a le même temps de rétention que le cis-pipéritol, 32.

b) Oxydation chromique du mélange II - Mélange IV

Cette oxydation est effectuée en milieu pyridine anhydre, suivant la technique mise au point par POOS ([84]), et HOLUM ([85]). La CLS et la CPV montrent que la réaction est presque totale (il ne reste que des traces d'alcool en CPV).

c) Traitement du mélange II au moyen du réactif T - Mélange V

Cette réaction réalisée dans les conditions habituelles a pour but d'éliminer les cétones du mélange II ; sa réussite est vérifiée par CLS et CPV.

Cet ensemble de réactions a permis d'évaluer les proportions relatives de pipéritone, de trans-pipéritol et de trans-carvotanacétol dans le mélange II ; cette étude lève donc la dernière indétermination :

Mélange II Informations Supplémentaires	
Pipéritone, 33,	∿ 4 %
Trans-carvotanacétol, 26,	∿ 10 %
Trans-pipéritol, 31.	∿ 3 %

Tableau 4.7

4.2.3. ETUDE DES MECANISMES RESPONSABLES DE LA FORMATION DES CETONES

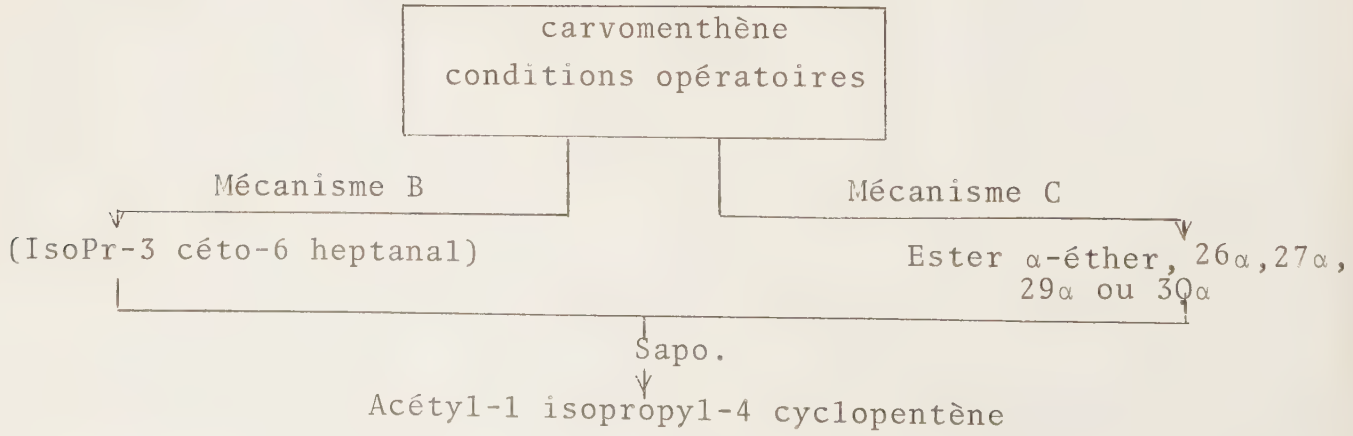
4.2.3.1. Origine des dérivés carbonylés

Le problème principal est celui de l'acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène, 34, présent dans le mélange II dans la proportion de 17 %. Sa résolution a permis de résoudre également celui de la carvotanacétone, 28, (13 %). Quant à la pipéritone, 33, elle est en trop faible quantité pour qu'il soit possible d'établir des conclusions sûres (ici nous retrouvons les difficultés rencontrées dans l'étude de l'α-pinène).

a) Pour *l'acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène* deux origines sont possibles :

- intervention d'un mécanisme d'addition sur la double liaison du carvomenthène, suivi d'une scission au niveau de cette double liaison (mécanisme B de la partie théorique),

- hydrolyse,au cours de la saponification, des esters α-éthers 26α, 27α, 29α ou 30α, isomères des peracétates de carvotanacétyle et de p-menthène-2 yle-1 initialement formés (mécanisme D).

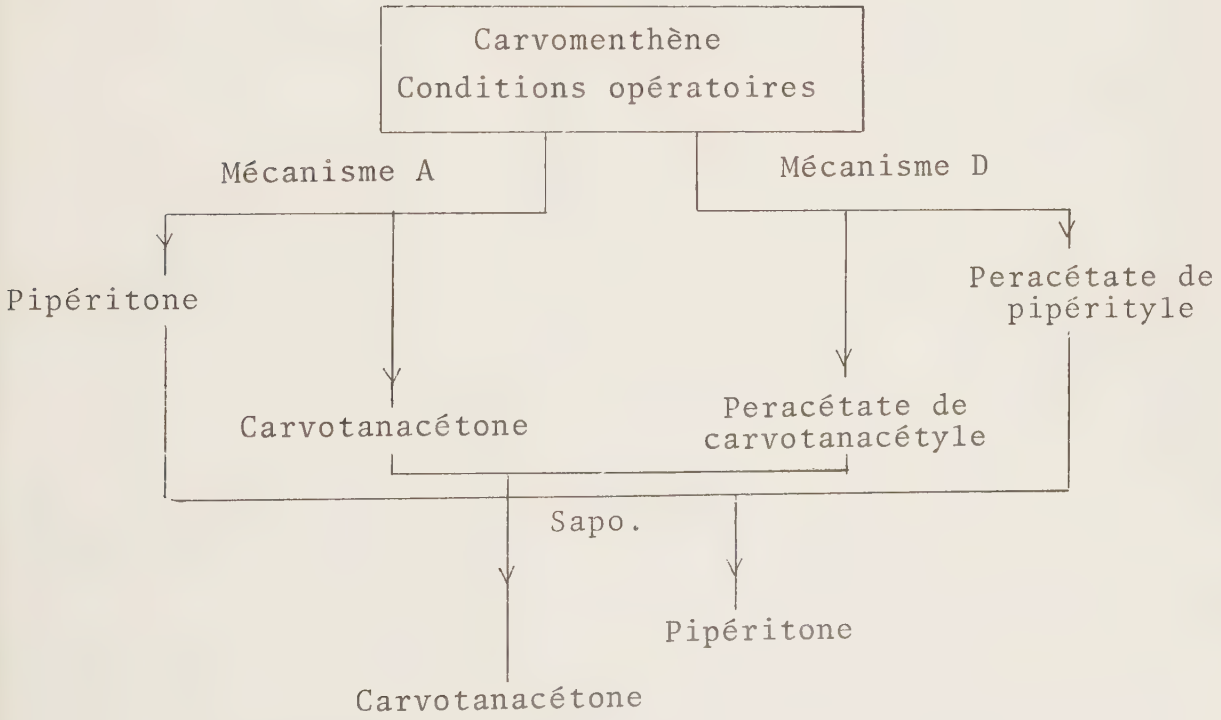


Ces deux mécanismes conduiraient à 1'isopropyl-3 céto-6 heptanal, 59, dont on sait que, dans certaines conditions, il se cyclise pour donner soit 1'acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène, 34, soit le formyl-1 méthyl-2 isopropyl-5 cyclopentène, 61 ([31]).

b) Pour la *carvotanacétone* et la *pipéritone*, deux mécanismes également peuvent intervenir, débutant tous les deux par une attaque radicalaire allylique sur le carvomenthène, suivie d'une décomposition :

- soit des radicaux RO. (mécanisme A)
- soit des peresters de carvotanacétyle et de pipérityle (mécanisme D)

préalablement formés.



Des constatations simples effectuées sur les mélanges I, II et III nous ont suggéré le plan de l'étude.

L'action sur le mélange I de $NaBH_4$ (mélange VI) ou du réactif T (mélange VIII) a pour but d'éliminer les cétones initialement présentes. L'examen des mélanges VII et IX obtenus par saponification des mélanges VI et VIII permettra de lever l'indétermination.

4.2.3.2. *Constatations préliminaires sur les mélanges I, II et III*

a) Mélange I

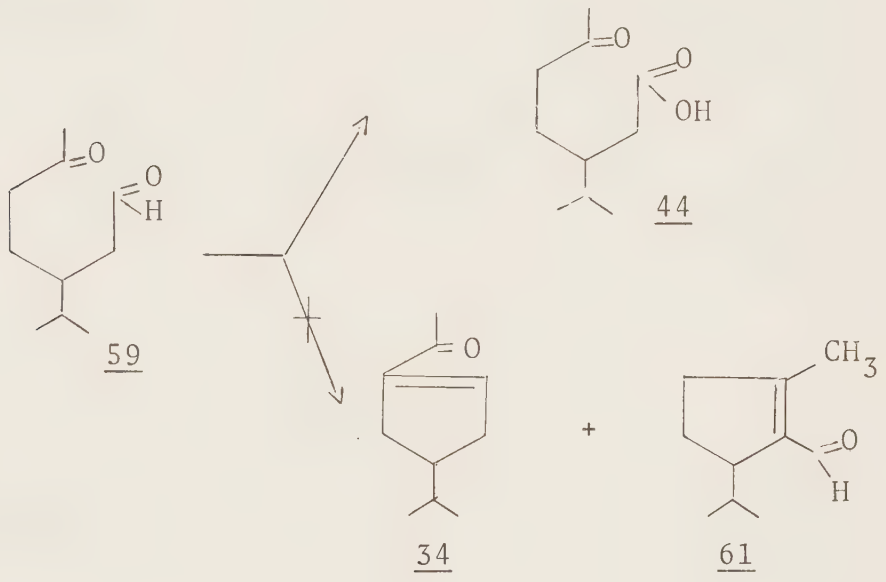
Mélange I . Résultats relatifs aux dérivés carbonylés		
Dérivés	Proportions	Techniques
Acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène, 34,	Traces	CPV
Carvotanacétone, 28,	10 %	CPV - CLS
Pipéritone, 33,	Traces	CLS
Isopropyl-3 céto-6 heptanal, 59,	0	CPV - RMN
Formyl-1 méthyl-2 isopropyl-5 cyclopentène, 61.	0	CPV - RMN

Tableau 4.8

La présence de carvotanacétone (10 %) et de pipéritone (traces) montre l'intervention du mécanisme A.

Malgré son absence, l'isopropyl-3 céto-6 heptanal se forme au cours de la réaction, mais ne conduit pas, comme on aurait pu l'attendre, à l'acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène ou au formyl-1 méthyl-2 isopropyl-5 cyclopentène. Il s'oxyde en acide isopropyl-3 céto-6 heptanoïque que l'on retrouve dans la fraction

acide de l'oxydation. Ceci montre qu'au fur et à mesure de sa formation, le céto-aldéhyde s'oxyde plus rapidement qu'il ne se transforme, dans les conditions opératoires.



Le problème de l'évolution du céto-aldéhyde fera l'objet d'une étude ultérieure (cf. § 4.3.2.).

Les traces d'acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène formé sont tout à fait négligeables (du même ordre de grandeur que celles du cyclopentène carboxaldéhyde, 46, dérivé analogue, obtenu à partir du cyclohexène (cf. § 5.2.)).

b) Mélange II

Le tableau 4.9. ne fait état que des résultats relatifs aux dérivés carbonylés.

Mélange II . Résultats relatifs aux dérivés carbonylés		
Dérivés	Proportions	Techniques
Acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène, 34,	17 %	CPV - CLS
Carvotanacétone, 28,	13 %	CPV - CLS
Pipéritone, 33,	4 %	CPV - CLS
Isopropyl-3 céto-6 heptanal, 59,	0 %	CPV - RMN
Formyl-1 méthyl-2 isopropyl-5 cyclopentène, 61.	0 %	CPV - RMN

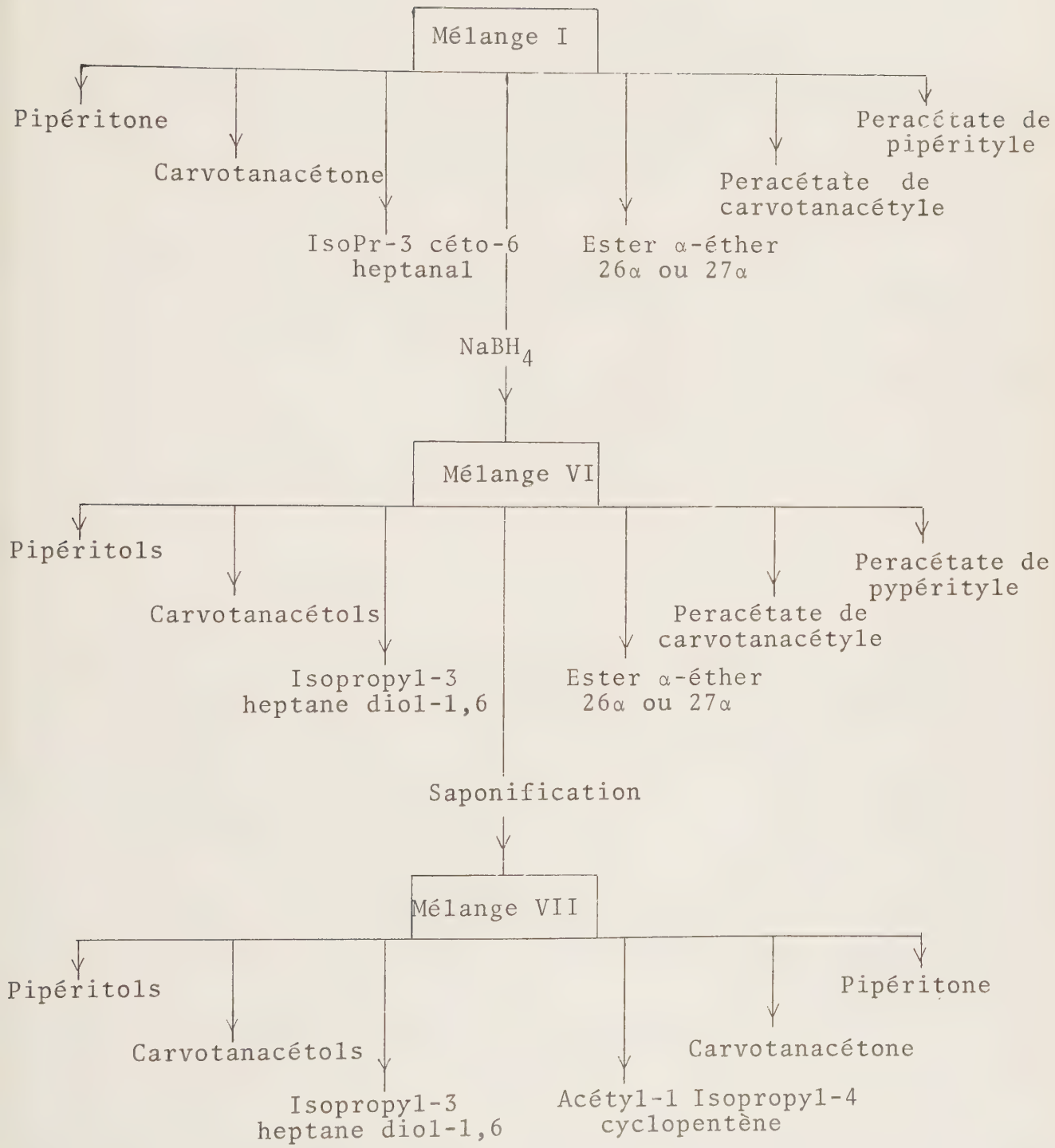
Tableau 4.9

Les faibles différences de pourcentage de carvotanacétone (10 et 13 %) et de pipéritone (traces et 4 %) entre les mélanges I et II ne permettent pas d'assurer l'intervention du mécanisme D.

De l'étude des mélanges I et II, nous déduisons que tout l'acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène est formé par l'intervention du mécanisme D . Ceci veut dire que dans l'oxydat brut, il doit y avoir environ 17 % d'ester α-éther transposé du peracétate de carvotanacétyle. Nous rejetons, a priori, la présence des esters isomères des peracétates de p-menthène-2 yles-1 car la probabilité de présence des radicaux correspondants est beaucoup plus faible : 5 % contre 27 %.

4.2.3.3. *Réduction au moyen de $NaBH_4$. Etude des mélanges VI et VII*

a) Transformations attendues au cours de ces réactions :


Mélange I
Pipéritone
Carvotanacétone
IsoPr-3 céto-6 heptanal
Ester α-éther 26α ou 27α
Peracétate de carvotanacétyle
Peracétate de pipérityle
NaBH4
Mélange VI
Pipéritols
Carvotanacétols
Isopropyl-3 heptane diol-1,6
Ester α-éther 26α ou 27α
Peracétate de carvotanacétyle
Peracétate de pypérityle
Saponification
Mélange VII
Pipéritols
Carvotanacétols
Isopropyl-3 heptane diol-1,6
Acétyl-1 Isopropyl-4 cyclopentène
Carvotanacétone
Pipéritone

b) Réaction

Nous rappelons ici les précautions nécessaires au succès de la réduction : si la quantité de $NaBH_4$ et la durée du contact ne sont pas convenables, on ne peut éviter une décomposition plus ou moins importante des peresters ou des esters α-éthers présents.

Les quantités de produits mises en jeu sont les suivantes : 15 g de mélange I en solution dans 50 cm^3 de méthanol et 4 g de $NaBH_4$ en émulsion dans 26 cm^3 d'eau. Le contact par agitation est maintenu deux heures après la fin de l'addition, à une température inférieure à 30°C.

Nous n'avons pu empêcher l'intervention de la réaction secondaire, puisque l'indice de peroxyde a diminué de moitié.

c) Résultats

Résultats partiels relatifs aux dérivés carbonylés	
Mélange VI	Mélange VII
CLS Essai de distillation U.V. n'ont pas permis de mettre en évidence la présence des cétones.	Carvotanacétone, 28,(1) CLS-CPV Pipéritone, 33, (2) CLS Acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène, 34,(3) CLS - CPV.

Tableau 4.10

(1) La saponification fait reparaître la carvotanacétone (4 %) aisément décelable.

(2) Pour la pipéritone, la CLS décèle des traces indosables et

la CPV n'apporte pas de complément d'information (la pipéritone a le même temps de rétention que les trans-pipéritol et-carvotanacétol). Il est donc impossible d'apprécier les quantités de cette cétone formées par l'intervention du mécanisme D .

(3) Nous ne retrouvons que 5 % d'acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène, alors que nos suppositions initiales permettaient d'en attendre 17 %. Nous pensons que cette différence est due uniquement à la fragilité des esters α-éthers et des peresters en présence de $NaBH_4$ (cf. § 1.2.3.1).

4.2.3.4. *Réaction avec le réactif T. Etude des mélanges VIII et IX*

a) Transformations attendues au cours de ces réactions

Celles-ci sont indiquées dans le tableau de la page 154.

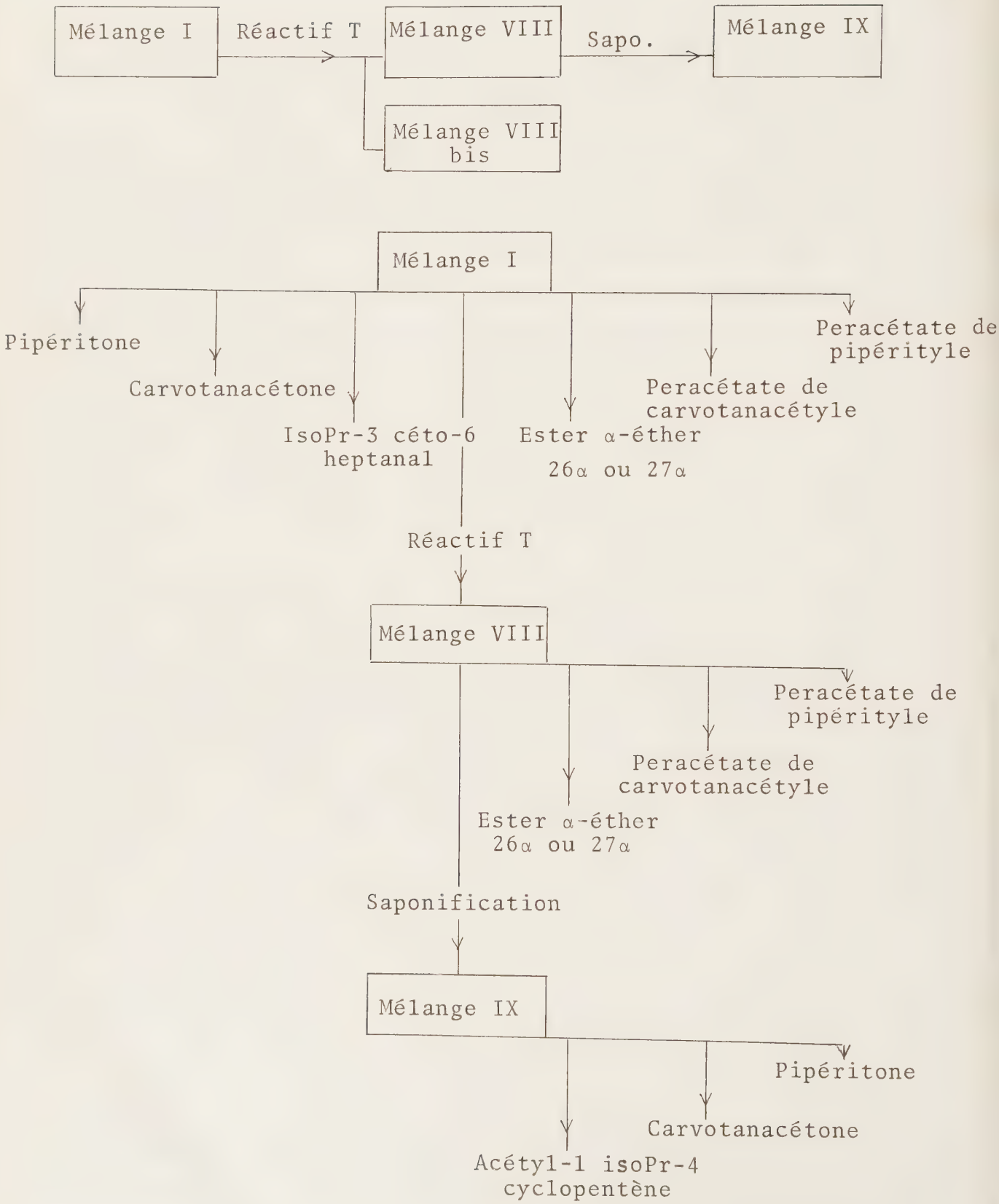
b) Réaction-Résultats

Résultats partiels relatifs aux dérivés carbonylés		
Mélange VIII	Combinaison	Mélange IX
Absence totale de cétones (CLS-CPV).	CPV et CLS indiquent : carvotanacétone, 28, 10 %, pipéritone, 33, traces, acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène, 34, 6 % (2).	carvotanacétone, 28, (1) CLS-CPV pipéritone, 33, (1) CLS, acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène, 34, (2) CLS-CPV.

Tableau 4.II

(1) Les résultats concernant la carvotanacétone et la pipéritone sont analogues à ceux exposés dans le paragraphe précédent.

(2) Le mélange IX ne contient que 6 à 7 % d'acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène, alors que nos suppositions initiales permettaient


Mélange I
Réactif T
Mélange VIII
Sapo.
Mélange IX
Mélange VIII bis
Mélange I
Pipéritone
Carvotanacétone
IsoPr-3 céto-6 heptanal
Ester α-éther 26α ou 27α
Peracétate de carvotanacétyle
Peracétate de pipérityle
Réactif T
Mélange VIII
Peracétate de pipérityle
Peracétate de carvotanacétyle
Ester α-éther 26α ou 27α
Saponification
Mélange IX
Pipéritone
Carvotanacétone
Acétyl-1 isoPr-4 cyclopentène

d'en attendre 17 %. Un autre résultat paraît également surprenant : la présence dans la combinaison réactif T - dérivés carbonylés, de l'acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène (6%) absent du mélange I . Ceci va de pair avec la diminution de la valeur de l'indice de peroxyde au cours de la réaction avec le réactif T.

c) Explication

Une explication de ces faits pourrait être la suivante :

Au cours de la réaction avec le réactif T, les peresters et esters α-éthers présents subissent une réaction de solvolyse :

- les peracétates de carvotanacétyle et de pipérityle conduisent à la carvotanacétone et à la pipéritone (diminution de IP).

- l'ester α-éther conduit après solvolyse et cyclisation à l'acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène (d'où dans le mélange IX, une quantité de cette cétone inférieure à celle attendue).

Toutes ces cétones se combinent avec le réactif T au fur et à mesure de leur formation.

Ces hypothèses sont étayées par les travaux de GOERING et OLSON ([86]). Ces auteurs ont montré que, au cours des transpositions des peresters dans le méthanol, il peut se produire une réaction de solvolyse concurrentielle. En outre, l'ester transposé peut lui-même se solvolyser. Dans le cas du perbenzoate de décalyle, ces deux réactions se font dans les proportions:

$$\frac{\text{Transposition}}{\text{Solvolyse}} = 3,6$$

En conséquence, les quantités de dérivés carbonylés mises en évidence dans le mélange IX ne peuvent être qu'infé-

rieure à celles formées par l'intermédiaire du mécanisme D.

4.2.3.5. *Conclusion de cette étude*

Toute cette étude a donc montré l'origine des diverses cétones :

- le mécanisme A est responsable de la présence de la majorité de carvotanacétone et de pipéritone.
- l'intervention du mécanisme B est à réfuter en ce qui concerne l'acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène.
- une faible quantité de carvotanacétone et de pipéritone et la totalité de l'acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène sont formés selon le mécanisme D ; ce qui signifie que dans le mélange I, préexistent les peracétates de carvotanacétyle et de pipérityle et 17 % d'ester α-éther 26α ou 27α .

4.3. EVOLUTION DE CERTAINS DERIVES

4.3.1. CETONES, EPOXYDE ET DIOL

- carvotanacétone - pipéritone

Réduction au moyen de $AlLiH_4$ et de $NaBH_4$

- époxy-1,2 p-menthane

. Chauffage de 5 g d'époxyde en présence de 0,7 g de $AlLiH_4$ ou de 5 g de $NaBH_4$, dans les conditions d'une réduction.

. Oxydation initiée de 10 g, dans 75 cm^3 d'anhydride acétique, à 80°C, pendant 10 heures.

- p-menthane diol-1,2

Oxydation initiée de 10 g de diol, dans 75 cm^3 d'anhdyride acétique, à 80°C, pendant 10 heures.

Dérivés	Réactifs	% transf.	Produits obtenus	Référence bibliographique
Carvotanacétone	$AlLiH_4$	100 %	Alcool trans 10% Alcool cis 90%	cis majoritaire HALLSWORTH et coll. ([71])
	$NaBH_4$	100 %	Alcool trans 8% Alcool cis 92%	
Pipéritone	$AlLiH_4$	100 %	Alcool trans 65% Alcool cis 35%	Trans 64% Cis 36% MACBETH et coll. ([87])
	$NaBH_4$	100 %	Alcool trans 65% Alcool cis 35%	

Dérivés	Produits	% Transf.	Produits obtenus	Référence bibliographique
Acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène	$AlLiH_4$	100%	(isopropyl-4 cyclopentényl-1)-1 éthanol, 78,	ESCHINAZI ([88])
	$NaBH_4$	100 %		
Epoxy-1,2 p-menthane	$AlLiH_4$	80 %	T p-menthanol 80% C p-menthanol 10% néocarvomenthol 8% isocarvomenthol 2%	BOWMAN ([83])
	$NaBH_4$	0 %		
	AC_2O-O_2- UV-80°C-	0 % *		
P-menthane diol-1,2	AC_2O-O_2- UV-80°C-	0 % *		

Tableau 4.I2

(*) Nous constatons que l'époxy-1,2 p-menthane et le p-menthane diol-1,2 sont stables dans les conditions de l'autoxydation, contrairement aux époxy-2,3 et -2,10 pinane et aux pinanes diols-2,3 et -2,10.

4.3.2. *ISOPROPYL-3 CETO-6 HEPTANAL, 59*

L'étude de l'isopropyl-3 céto-6 heptanal permet de conclure définitivement au sujet de la présence de l'ester α-éther transposé du peracétate de carvotanacétyle.

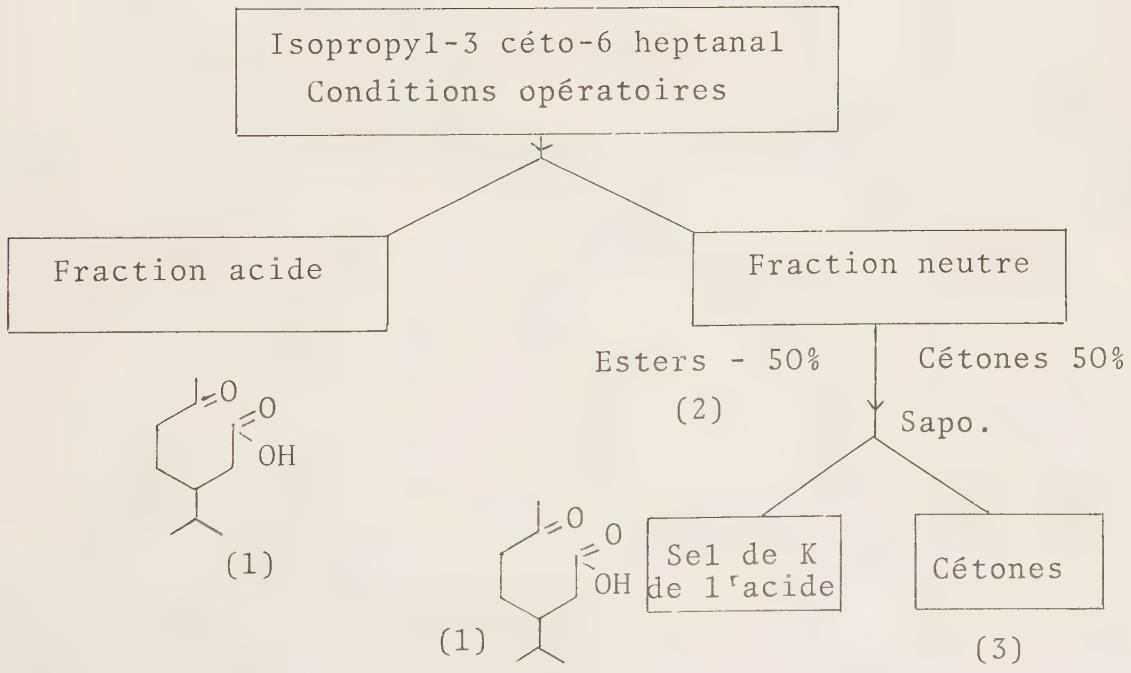
a) Constatations préliminaires

Dérivé	Réactions	Résultats
Isopropyl-3 céto-6 heptanal, 59.	O_2, UV, 10h. à 80°C	Acide isopropyl-3 céto-6 heptanoïque pur, 44, CPV.
	Anhydride acétique, argon, UV, 10h à 80°C.	Isopropyl-3 céto-6 heptanal, 59, inchangé, IR - CPV - RMN .

Tableau 4.13

b) Transformation du cétoaldéhyde dans les conditions de l'oxydation du carvomenthène.

On utilise 75 cm^3 d'anhydride acétique pour 10 g de cétoaldéhyde.



(1) L'acide isopropyl-3 céto-6 heptanoïque est identifié par l'intermédiaire de son ester méthylique et de l'alcool de réduction obtenu au moyen de $AlLiH_4$.

(2) Le pourcentage est donné par la valeur de IS calculé en isopropyl-3 céto-6 heptanoate de méthyle.

(3) Nous n'avons pas cherché à préciser la nature des cétones qui sont probablement l'isopropyl-5 heptanone-2 et l'isopropyl-5 hexanone-2.

En effet : IR montre que ce sont des cétones, différentes de l'acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène.

CPV indique qu'il s'agit de produits légers, de faible temps de rétention.

Nous avons effectivement décelé, dans les produits d'oxydation du carvomenthène, la présence de ces cétones légères (CPV) et de grandes quantités d'acide isopropyl-3 céto-6 heptanoïque. De même ce céto-acide a été mis en évidence après la saponification, sous forme de sel de potassium.

Ceci prouve que l'isopropyl-3 céto-6 heptanal formé au cours de l'autoxydation est intégralement transformé et qu'il s'oxyde plus rapidement qu'il ne se cyclise.

Cette étude est une preuve supplémentaire en faveur de la formation , par l'intermédiaire du mécanisme D, des 17 % d'acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène décelés dans le mélange II .

4.4. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

L'autoxydation du carvomenthène à 60°C, les autres conditions demeurant constantes, conduit à 8 g d'oxydat contenant 63 % d'esters dont 13 % de peresters.Les produits mis en évidence sont les mêmes que lorsque nous opérons à 80°C.

Sans avoir fait d'étude quantitative approfondie, nous avons tout de même pu apprécier la proportion d'acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène formé. Elle est sensiblement la même qu'à 80°C.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de SHINE et SNYDER pour le cyclohexène : la quantité d'oxydat brut est bien plus importante à 80°C qu'à 50°C, mais la proportion d'ester α-éther est la même.

CHAPITRE V

AUTOXYDATION DU CYCLOHEXENE

5.1. MATIERES PREMIERES ET PRODUITS DE REFERENCE

Cyclohexène

Produit commercial

Eb_{760} = 82°C n_D^{20} = 1,4465

Epoxy-1,2 cyclohexane, *45*,

Action de l'acide para-nitroperbenzoïque sur le cyclohexène en solution chloroformique ([50])([89]).

Eb_{760} = 130°C n_D^{20} = 1,4519

Cyclohexanol, *47*,

Produit commercial

Eb_{760} = 161°C n_D^{20} = 1,4657

Acétate de cyclohexyle, *47e*,

Produit commercial

Eb_{760} = 174-176°C n_D^{20} = 1,4426

Cyclohexane diol-1,2 (trans), *64*,

Oxydation du cyclohexène au moyen de l'acide performique, suivie d'une hydrolyse du monoformiate du diol ([90]).

F = 96-97°C (acétone)

Cyclopentène carboxaldéhyde, 46,

Oxydation du diol précédent au moyen du périodate de sodium ; l'adipaldéhyde préalablement formé et non extrait est cyclisé par une solution de potasse ([90]) ; c'est un produit pur en CPV (CX 20 M) .

Eb_{20} = 52°C $\qquad$ n_D^{20} = 1,4882

UV : λ_{max} = 2378 nm (ε_{max} = 13 500)

Dinitro-2,4 phénylhydrazone F = 215-6°C

Semicarbazone F = 209°C

Cyclohexénone, 49,

Oxydation initiée du cyclohexène (selon une méthode inspirée de la préparation de la verbénone à partir de l'α-pinène ([57])), suivie de réduction au bisulfite de sodium. Ses constantes sont ([91]):

Eb_{14} = 61-63°C $\qquad$ n_D^{18} = 1,4842

Dinitro-2,4 phénylhydrazone F = 163°C

Cyclohexénol, 48,

Réduction de la cyclohexénone au moyen de l'aluminohydrure de lithium. Ses constantes sont en accord avec celles de BARTLETT ([91]).

Eb_{25} = 85°C $\qquad$ n_D^{20} = 1,4840

Phényluréthane F = 106-107°C.

5.2. ETUDE DU CYCLOHEXENE

5.2.1. OXYDATION

Une molécule de cyclohexène en émulsion dans deux molécules d'anhydride acétique est oxydée pendant 10 heures en présence de lumière ultraviolette. Nous avons opéré à 60°C car la température habituelle de 80°C est très voisine du point d'ébullition du cyclohexène et les pertes par entraînement mécanique avec l'oxygène sont importantes. Afin de retenir certains produits trop volatils, les gaz issus du réacteur sont refroidis à -5°C et piégés dans une trappe maintenue à la même température.

On obtient 13 g d'oxydat brut constitué de 70 % d'esters dont 2 % de peresters (comptés en acétate et peracétate de cyclohexényle).

5.2.2. COMPOSITION DE L'OXYDAT BRUT

On dispose de différents moyens pour déterminer la composition de l'oxydat brut. Le nombre de produits attendus est limité en raison de la simplicité et de la symétrie de la molécule de cyclohexène.

Le tableau 5.1. rend compte de la composition de l'oxydat ainsi que des méthodes qui ont permis de la déterminer.

Oxydat brut	
Constituants	Méthodes
Epoxy-1,2 cyclohexane, 45,	D - CPV (1) (2)
Cyclopentène carboxaldéhyde, 46,(traces)	CLS - RMN - CPV (3)
Cyclohexénone, 49,	CLS
Acétate de cyclohexène-2 yle-1, 48e,	
Acétate de cyclohexyle, 47e,	CLS - CPV
Acétate d'oxa-1 cycloheptène-6 yle-2, 1,	D - CLS - CPV
Produits lourds (< 10 %)	CPV

Tableau 5.I.

(1) *Distillation*

(2) *CPV* : elle est effectuée sur une colonne CX 20 M (2m) en programmation linéaire $T_{départ}$ = 80°C-Gradient de T = 2°/minute . T_{Finale} = 220°C.

(3) *RMN* : ne donne que des indications sur la présence ou l'absence d'aldéhyde dans le mélange.

5.2.2.I. *Distillation*

Cette technique a apporté d'excellents résultats et a été fructueuse puisqu'elle nous a permis d'isoler l'acétate d'oxa-1 cycloheptène-6 yle-2, 1, en quantité intéressante. Par CPV, nous avons apprécié l'état de pureté des différentes fractions (tableau 5.2).

Distillation de l'oxydat brut		
Fraction	Nature	Pureté en CPV
1	Epoxy-1,2 cyclohexane, 45,	100 %
2	Mélange contenant (1) Acétate de cyclohexyle, 47e, Acétate de cyclohexényle, 48e, Cyclohexénone, 49,	
3	Acétate d'oxa-1 cyclopentène-6 yle-2,1, (2).	90 %

Tableau 5.2

(1) La composition de cette fraction 2 est donnée par CPV ; une confirmation est apportée après saponification : on retrouve les alcools correspondants et la cyclohexénone (CPV).

(2) La 3ème fraction est identifiée à l'acétate d'oxa-1 cycloheptène-6 yle-2 par comparaison de ses constantes physiques avec celles données par la littérature (cf. § 5.3.1.).Elle représente environ 35 % de l'oxydat brut.

5.2.2.2. CLS

CLS sur l'oxydat brut
Cyclohexénone, 49, Acétate de cyclohexyle, 47e, Cyclopentène carboxaldéhyde, 46, (traces) Acétate d'oxa-1 cycloheptène-6 yle-2,1.

Tableau 5.3

Les identifications sont faites de manière classique. Chaque fraction isolée est contrôlée par CPV.

Les éléments d'identification de l'acétate d'oxa-1 cycloheptène-6 yle-2 sont données dans le paragraphe 5.3.

5.2.2.3. *CPV*

CPV sur l'oxydat brut			
Confirme la présence de : époxy-1,2 cyclohexane, 45, cyclopentène carboxaldéhyde, 46, acétate de cyclohexyle, 47e, acétate d'oxa-1 cycloheptène-6 yle-2, 1, (2).	Ne permet pas de conclure en ce qui concerne : cyclohexénone, 49, acétate de cyclohexényle, 48e, de même temps de rétention (1).	Permet le dosage.	Montre la présence de plusieurs produits lourds (<10%) non identifiés.

Tableau 5.4.

(1) Les proportions de cyclohexénone et d'acétate de cyclohexényle sont déterminées par l'étude de la deuxième fraction de la distillation (§ 5.2.2.1.) : l'indice de saponification du mélange et la surface des pics en CPV montrent que ces deux produits sont en quantités sensiblement égales.

(2) La CPV montre que l'oxydat brut contient environ 60 % d'acétate d'oxa-1 cycloheptène-6 yle-2.

5.2.2.4. *Saponification de l'oxydat brut*

Une saponification classique confirme les résultats précédents.

Mélange saponifié	
Constituants	Méthodes
Epoxy-1,2 cyclohexane, 45,	CPV
Cyclopentène carboxaldéhyde, 46, (45%)(*)	CPV - CLS - RMN
Cyclohexanol, 47,	CPV
Cyclohexénol, 48,	CPV

Tableau 5.5

(*) Le cyclopentène carboxaldéhyde, en quantité importante, provient de l'hydrolyse basique de l'acétate d'oxa-1 cycloheptène-6 yle-2 comme l'ont montré SHINE et SNYDER (cf. § 5.3)

5.2.2.5. *Etude de l'époxy-1,2 cyclohexane et du cyclohexane diol-1,2*

L'époxyde et le diol (10 g) en solution dans 75 cm^3 d'anhydride acétique sont oxydés, en présence de lumière ultraviolette, à 60°C, pendant 10 heures. Après saponification des mélanges obtenus, on retrouve les échantillons inchangés, dans les deux cas.

5.3. CARACTERISATION ET PROPRIETES DE L'ACETATE D'OXA-1 CYCLOHEPTENE-6 YLE-2

5.3.1. PROPRIETES PHYSIQUES

Les constantes physiques mesurées sur la fraction de distillation sont identiques à celles données par SHINE et SNYDER ([20]).

Eb_6 = 77°C Litt. Eb_3 = 52-3°C

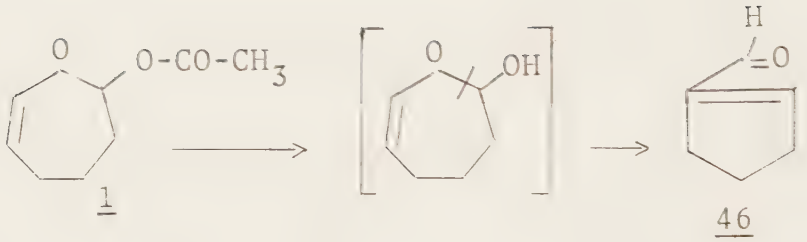
n_D^{22} = 1,4585 n_D^{20} = 1,4580

5.3.2. HYDROLYSE ALCALINE

5.3.2.1. Saponification

SHINE et SNYDER ont montré que l'hydrolyse de cet ester α-éther par une solution de Na_2CO_3, à température ordinaire, conduit au cyclopentène carboxaldéhyde.

Nous avons traité, dans les conditions d'une saponification, un échantillon contenant 90 % d'ester α-éther ; il s'est intégralement transformé en cyclopentène carboxaldéhyde. Toutefois, il peut y avoir des pertes en aldéhyde ; ces pertes sont d'autant plus faibles que les conditions de la saponification sont plus douces. Ceci explique pourquoi, à partir des 60 % d'acétate d'oxa-1 cycloheptène-6 yle-2 de l'oxydat brut, on n'obtient que 45 % de cyclopentène carboxaldéhyde par saponification.



1 46

5.3.2.2. *Oxime*

Nous avons, comme SHINE et SNYDER, soumis une fraction de distillation enrichie en ester α-éther à l'action d'une solution alcaline de chlorhydrate d'hydroxylamine. L'hydrolyse de l'ester conduit par ouverture du cycle à l'oxime de l'adipaldéhyde.

F = 185°C Litt. F = 185°C ([92])

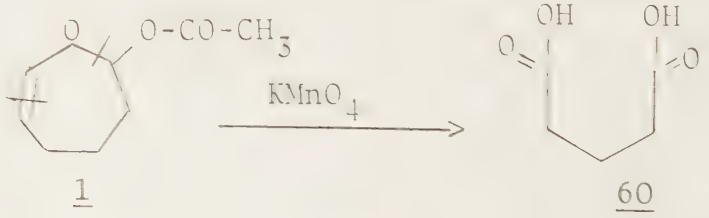
5.3.3. *OXYDATION PAR UNE SOLUTION DE PERMANGANATE DE POTASSIUM*

L'oxydation de l'ester α-éther par une solution neutre de $KMnO_4$ donne l'acide glutarique (SHINE et SNYDER).

Nous avons effectivement isolé cet acide.

F = 92-94°C (après recristallisation dans le benzène).

Ceci s'explique par le fait qu'il se produit une double oxydation : d'une part au niveau de la double liaison, d'autre part sur l'atome de carbone portant la fraction ester.



1 60

5.4. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA DUREE DE L'OXYDATION

Dans notre mode opératoire deux paramètres sont différents de ceux utilisés par SHINE et SNYDER : la température et la durée de l'oxydation.

- Influence de la température

Si ces auteurs obtiennent trois fois plus de produits d'oxydation à 80°C qu'à 50°C, les quantités d'esters α-éther sont les mêmes dans les deux cas. Le facteur température n'a donc qu'une influence macroscopique et n'intervient pas dans la composition du mélange.

- Influence de la durée de l'oxydation

Nous avons arrêté nos oxydations au bout de 10 heures, alors que SHINE et SNYDER oxydent pendant 48 heures. Un essai de recoupement a été effectué avec la même durée d'oxydation.

Du point de vue macroscopique, il y a peu de différence puisque une molécule de cyclohexène donne 16 g d'oxydat ; mais cet oxydat contient 98 % d'esters dont 3 % de peresters.

La CPV a montré qu'une oxydation prolongée n'altère pas la composition du mélange final ; en particulier on note toujours la formation de 60 % d'ester α-éther.

CHAPITRE VI

AUTOXYDATION DU METHYLENE CYCLOHEXANE

6.I. MATIERES PREMIERES ET PRODUITS DE REFERENCE

Méthylène cyclohexane

De nombreuses méthodes permettent de le synthétiser. Parmi les plus intéressantes, citons celles de WITTIG ([93]), VILLIERAS ([94]), CAINELLI ([95]), KROPP ([96]), VILKAS ([97]). C'est cette dernière que nous avons utilisée : une réaction de REFORMATSKY sur la cyclohexanone conduit, après saponification, à l'acide hydroxy-1 cyclohexyl acétique; par chauffage en présence de quinoléine et de cuivre en poudre, cet acide est décarboxylé et déshydraté et donne le méthylène cyclohexane dont la pureté est vérifiée en CPV (SQ 2 m).

Eb_{760} = 100-102°C $\qquad\qquad$ n_D^{16} = 1,4523

Oxa-1 spiro(2.5) octane, 50

Action de l'acide para-nitroperbenzoïque sur le méthylène cyclohexane en solution éthérée. Ses constantes sont en accord avec celles de PAYNE ([98]).

Eb_{50} = 66-68°C $\qquad\qquad$ n_D^{20} = 1,4506

Cyclohexène carboxaldéhyde, 52

Bromuration du cyclohexane carboxaldéhyde suivie de débromhydratation du dérivé bromé, suivant une méthode inspirée de NORMANT ([99]). La pureté de l'aldéhyde est vérifiée par CPV. Ses constantes sont ([100]) :

Eb_{25} = 75-80°C

semicarbazone F = 218-20°C

UV : $\lambda_{max}^{éthanol}$ = 230 nm (log ε = 3,8)

Cyclohexène-1 méthanol, *53*

Réduction par $AlLiH_4$ de l'aldéhyde correspondant. Ses constantes sont en accord avec celles données dans la littérature ([101])([102]).

Eb_{15} = 84-85°C n_D^{25} = 1,4898

Méthylène-2 cyclohexanol, *54*

L'oxydation séléniée du méthylène cyclohexane en milieu anhydride acétique conduit à l'acétate de méthylène-2 cyclohexyle ([103]).

Eb_{20} = 80-85°C

La saponification donne l'alcool dont la pureté est vérifiée en CPV

Eb_{15} = 75-76°C n_D^{25} = 1,4850

Cyclohexanone, *51*,

Produit commercial

Eb_{760} = 155-165°C n_D^{20} = 1,4520

Hydroxy-1 cyclohexane méthanol, *65*

Oxydation du méthylène cyclohexane au moyen de l'acide performique ([104]).

F = 73-75°C

6.2. ETUDE DU METHYLENE CYCLOHEXANE

Le méthylène cyclohexane en émulsion dans l'anhydride acétique est oxydé en présence de lumière ultraviolette, pendant 10 heures, à 60°C.

Les transformations effectuées sur l'appareillage lors de l'étude du cyclohexène sont conservées.

Une molécule de méthylène cyclohexane donne 18 g d'oxydat brut contenant 14 % d'esters dont 6 % de peresters.

6.2.I. IDENTIFICATION DES PRODUITS DE LA REACTION

6.2.I.I. Etude de l'oxydat brut : tableau 6.I.

Oxydat brut		
Distillation (1)	RMN	CPV (2)
Oxa-1 spiro(2.5) octane, 50, Cyclohexanone, 51, Résidu (peu important, riche en ester, IR-IS).	Présence d'aldéhyde	Montre la présence de : oxa-1 spiro(2.5) octane, 50, cyclohexanone, 51, acétate de cyclohexène-1 méthanol, 53e, produits lourds, non identifiés (<10%). Ne permet pas de conclure en ce qui concerne : acétate de méthylène-2 cyclohexyle, 54e, cyclohexène carboxaldéhyde, 52, (de même temps de rétention). Permet un dosage.

Tableau 6.I.

(1) *Distillation* : la pureté des fractions de distillation est contrôlée par CPV.

(2) *CPV* : elles sont effectuées sur une colonne de CX 20M (2m) en programmation linéaire : $T_{Départ}$ = 80°C , gradient de T = 2°/minute.

Notons que l'oxa-1 spiro(2.5) octane et la cyclohexanone (16 % et 56 %) constituent la majeure partie de cet oxydat.

6.2.I.2. *Etude de l'oxydat saponifié*

L'oxydat brut est saponifié dans des conditions très douces, par une solution de potasse N/50.

Constituants	Méthodes
Oxa-1 spiro(2.5) octane, 50,	CPV
Cyclohexanone, 51,	CPV
Méthylène-2 cyclohexanol, 54,	CPV (*)
Cyclohexène-1 méthanol, 53,	
Cyclohexène carboxaldéhyde, 52,	CPV (*)-RMN

Tableau 6.2.

* *CPV* : permet de connaître les proportions respectives d'acétate de méthylène-2 cyclohexyle et de cyclohexène carboxaldéhyde dans l'oxydat brut.

Remarques

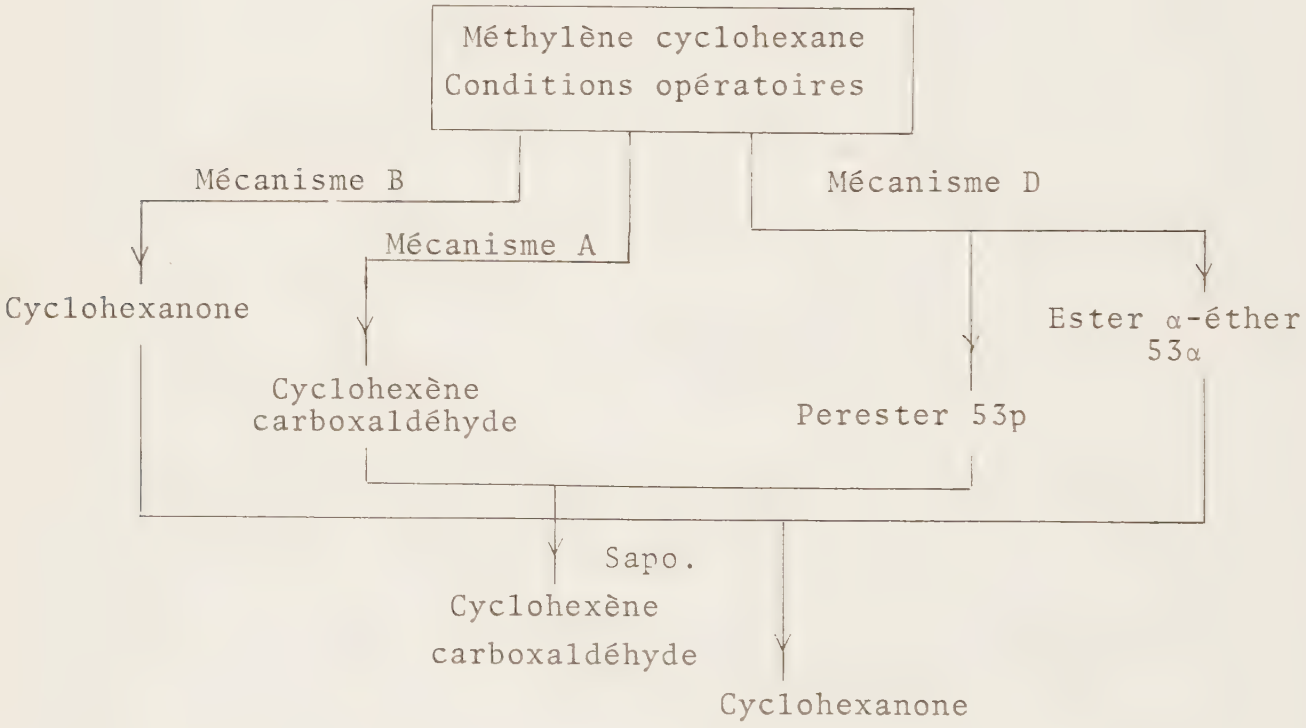
- L'hydroxy-1 cyclohexane méthanol est absent de ce mélange, de même que le diester correspondant est absent de l'oxydat.

- Des essais particuliers ont montré que l'oxa-1 spiro(2.5) octane et l'hydroxy-1 cyclohexane méthanol ne sont

pas transformés dans les conditions de réaction.

6.2.2. *ORIGINE DES DERIVES CARBONYLES PRESENTS DANS LE MELANGE SAPONIFIE*

La cyclohexanone, 51, et le cyclohexène carboxaldéhyde, 52, posent les mêmes problèmes que la nopinone et le myrténal dans l'étude du β-pinène.



Nous n'avons pas soumis l'oxydat à l'action de $NaBH_4$ car, en raison des proportions élevées de dérivés carbonylés (56 %), il aurait fallu utiliser de grandes quantités de

réducteur, ce qui aurait pu détruire les peresters ou l'ester α-éther.

Nous avons débarassé l'oxydat (16 g) de la cyclohexanone par distillation. Cette élimination n'a pas été totale car nous n'avons pas voulu porter, trop longtemps, l'oxydat à température élevée. Le résidu (5 g), exempt d'époxyde, contient encore 30 % de cyclohexanone. Une réduction par $NaBH_4$ transforme intégralement cette cétone en cyclohexanol. Une saponification ultérieure ne fait pas apparaître de nouvelles quantités de cétone.

Toutefois, les deux réactions précédentes ne sont pas suffisantes pour permettre de conclure, car nous ne savons rien sur la fragilité de l'ester α-éther 53α susceptible de se former. Logiquement on peut penser que l'ester α-éther est absent de l'oxydat car l'ester correspondant, l'acétate de cyclohexène-1 méthanol, représente seulement 5 % du mélange. Dans les produits d'oxydation du β-pinène, il y a 22 % d'acétate de myrtényle, et 4 % seulement de nopinone.

Dans ces conditions, en supposant que les probabilités de formation d'ester α-éther soient les mêmes dans les deux cas, on peut penser que la quantité de cet ester qui se formera lors de l'oxydation du méthylène cyclohexane est nulle ou négligeable.

RESUME ET CONCLUSIONS

Nous avons réalisé l'autoxydation photoinitiée de quelques hydrocarbures cycliques insaturés, en milieu anhydride acétique, à 60 ou 80°C pendant 10 heures. Nous avons conduit notre étude de manière différente, en fonction des difficultés spécifiques à chacun des composés. Après avoir identifié les produits de l'oxydation, nous avons recherché les mécanismes responsables de leur formation et dans le cas de mécanismes concomittants pour la formation d'un même dérivé, nous avons déterminé les proportions d'intervention de chacun.

Ces réactions d'oxydation obéissent à deux mécanismes, débutant, l'un par une attaque radicalaire allylique, l'autre par une addition sur la double liaison. Le premier conduit à des dérivés carbonylés, des esters insaturés, des peresters et des esters α-éthers ; le second à des époxydes, des esters saturés ou insaturés (α- et β-pinène), des diesters, et des dérivés carbonylés, différents des précédents.

Souvent, les produits initialement formés sont instables dans les conditions expérimentales ; aussi avons-nous été amené à étudier particulièrement l'évolution de certains d'entre eux : époxydes, diols, céto-aldéhydes.

En ce qui concerne l'attaque radicalaire allylique, nous avons noté que pour chaque hydrocarbure il existe une position privilégiée.

Pour le β-pinène, où l'atome d'hydrogène fixé sur le carbone I est connu pour son manque de réactivité, l'attaque porte uniquement sur le carbone 3. Des deux séries de dérivés isomères formés à partir des radicaux myrtényle et pinocarvyle résonants, c'est la première, thermodynamiquement la plus stable, qui est la plus importante.

Pour l'α-pinène, l'élimination se fait particulièrement sur le carbone 4 et plus faiblement sur le carbone 10.

Pour le carvomenthène, elle porte essentiellement sur le carbone 6 alors que le carbone 3 est très peu attaqué. Par ailleurs nous remarquons que les atomes d'hydrogène fixés sur le carbone 7 ne sont pas labiles.

Outre la formation d'esters insaturés et de dérivés carbonylés, nous avons observé celle de peresters et d'esters α-éthers. Ceux-ci ont été mis en évidence par les dérivés qu'ils donnent après hydrolyse : nopinone pour l'α- et le β-pinène, (traces et 4 % respectivement), acétyl-1 isopropyl-4 cyclopentène pour le carvomenthène (17 %). Seul l'acétate d'oxa-1 cycloheptène-6 yle-2 formé en forte proportion (60 %) à partir du cyclohexène a été isolé.

Nous pouvons faire quelques remarques au sujet de ces dérivés :

- les différences de pourcentages observées dans les quatre cas pourraient s'expliquer si l'on tient compte des constatations de SHINE et SNYDER : la substitution diminue considérablement la facilité de formation de l'ester α-éther.

- pour les deux molécules bicycliques, le groupe ester α-éther est extracyclique et fixé sur le carbone 2. Pour le carvomenthène l'hétéroatome est inclus dans le cycle et la fonction ester est portée par un carbone du cycle.

- à partir du méthylène cyclohexane, il ne se forme pas d'ester α-éther, en raison, sans doute, du faible pourcentage d'attaque radicalaire.

En ce qui concerne le mécanisme d'addition sur la double liaison, les entités additives peuvent être des radicaux peroxy ou acétoxy, ou des peracides. L'addition est suivie, ou non, d'une scission de la molécule au niveau de la double liaison.

Les deux mécanismes envisagés interviennent dans des proportions différentes suivant le composé étudié : l'addition l'emporte largement sur l'attaque allylique lorsque l'insaturation est extracyclique (β-pinène, méthylène cyclohexane).

Enfin, nous avons constaté que, dans le domaine de température étudié, si l'augmentation de la température améliore considérablement le rendement des oxydations, elle influe peu sur la composition qualitative et quantitative des oxydats.

BIBLIOGRAPHIE

1 L. BATEMAN, Quart. Rev., 1954, 8, 147.

2 R. CRIEGEE, Ann. Chem., 522,75, 1935.
R. CRIEGEE, H. PLIZ et H. FLYGARE, Ber.,1939, 72, 1799.

3 E.H. FARMER et A. SUNDRALINGHAM, J. chem. Soc., 1942, 121.

4 E.H. FARMER, H.P. KOCH et D.A. SUTTON, J. chem. Soc., 1943, 541.

5 E.H. FARMER et D.A. SUTTON, J. chem. Soc.,1946, 10.

6 E.J. GASSON, A.F. MILLIDGE, G.R. PRIMAVESI, W. WEBSTER et D.P. YOUNG, J. chem. Soc., 1954, 2161.

7 D.J. HADLEY, R.H. HALL, R. HEAP et D.I.H. JACOBS, J. chem. Soc., 1954, 1416.

8 M.S. KHARASCH, A. FONO et W. NUDENBERG, J. org. Chem., 1950, 15, 748.

9 R. CRIEGEE, Ann. Chem., 1948, 560, 127.

10 G.W. TWIGG, Chem. Engng Sci., 1954, 3, Suppl., 5.

11 E.R. BELL, F.F. RUST et W.E. VAUGHAN, J. amer. chem. Soc., 1950, 72, 337.

12 I. SEREE DE ROCH, Bull. Soc. chim., 1965, 1979.

13 A.A. MILLER et F.R. MAYO, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 1017.

14 F.R. MAYO, J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 2497.

15 F.R. MAYO, A.A. MILLER et G.A. RUSSELL, J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 2500.

16 J.P. BAIN, A.B. BOOTH et E.A. KLEIN, Brevet américain 2.863.882.

17 J.P. BAIN, W.Y. GARY et E.A. KLEIN, Brevet américain 3.014.047.

18 G.O. SCHENCK, H. EGGERT et W. DENK, Ann. Chem., 1953, 584,177.
G.O. SCHENCK, K. GOLLNICK, G. BUCHWALD, S. SCHROETER et G. OHLOFF, Ann. Chem., 1964, 674, 93.

19 R.L. KENNEY et G.S. FISHER, J. org. Chem., 1963, 28, 3509.

20 H.J. SHINE et R.H. SNYDER, J. amer. chem. Soc., 1958, 80,3064.

21 R.H.SNYDER, H.J. SHINE, K.A. LEIBBRAND et P.O. TAWNEY, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 4299.

22 British Patent 796.906.

23 J. MOULINES et R. LALANDE, Bull. Soc. chim., 1966, 3387.

24 J.I.G. CADOGAN, D.H. HEY et J.T. SHARP, J. chem. Soc.(C), 1966, 1743.

25 E.W. WARNHOFF et W.S. JOHNSON, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 496.

26 F.R. MAYO, J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 2465.

27 D.E. VAN SICKLE, F.R. MAYO et R.M. ARLUCK, J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 4824.

28 A. KERGOMARD et J. PHILIBERT-BIGOU, Bull. Soc. chim.,1958, 393.

29 B.A. ARBUZOV et Z.G. ISAEVA, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 1958, 122, 73-6.

30 D. BERTHELOT et H. GAUDECHON, C.R. Acad. Sci., 1911, 153, 383.

31 R. LALANDE, J. MOULINES et J. DUBOUDIN, C.R. Acad. Sci., 1962, 254, 1087.

32 W.A. WATERS et C. WICKHAM-JONES, J. chem. Soc., 1951, 812.

33 H. FRANÇOIS, G. BEX et R. LALANDE, Bull. Soc. chim., 1965, p. 3702 et 3705.

34 M.S. KHARASCH et H.N. FRIEDLANDER, J. org. Chem., 1949, 14, 239.

35 R.D. MAIR et A.J. GRAUPNER, Anal. chem., 1964, 36, 194.

36 C.D. WAGNER, R.H. SMITH et E.D. PETERS, Anal. Chem., 1947, 19, 976.

37 M. V. IONESCU et C. BODEA, Bull. Soc. chim., 1931, 47, 1408.

38 W.D. STALLCUP et J.E. HAWKINS, J. amer. chem. Soc., 1941, 63, 3339.

39 R.N. MOORE et G.S. FISHER, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 4362.

40 L.M. JOSHEL et S. PALKIN, J. amer. chem. Soc., 1942, 64, 1008.

41 H. SCHMIDT, Ber., 1944, 77, 167.

42 L.E. GRUENEWALD et D.C. JOHNSON, J. org. Chem., 1965, 30, 1673.

43 J. ALLARD, C. VIGNALOU et M. LACOMBE, Bull. Soc. chim., 1958, 196.

44 A. KERGOMARD, Ann. chim., 1953, 8, 1531.

45 W. ZACHAREWICZ, Thèse, Paris, 1935.

46 G. BRUS, Thèse Doct. Sc. Phys., Toulouse, 1929.

47 A. KERGOMARD et C. SANDRIS, Bull. Soc. chim., 1954, 1260.

48 J.M. CONIA et C. FAGET, Bull. Soc. chim., 1964, 1963.

49 S. WINSTEIN et N.J. HOLNESS, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 3054.

50 M. VILKAS, Bull. Soc. chim., 1959, 1401.

51 J.M. COXON, E. DANSTED, M.P. HARTSHORN et K.E. RICHARDS, Tetrahedron, 1968, 24, 1193.

52 A. KERGOMARD et J. PHILIBERT, Bull. Soc. chim., 1959,1381.

53 H.C. BROWN et G. ZWEIFEL, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 247.

54 H.C. BROWN et G. ZWEIFEL, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 2544.

55 J.C. BRAUN et G.S. FISCHER, Tetrahedron Letters, 1960, n° 21, 9.

56 A. KERGOMARD et M.Th. GENEIX, Bull. Soc. chim., 1958, 396.

57 J.P. BAIN et W.Y. GARY, Brevet américain, 2.767.215.

58 G.H. WHITHAM, J. chem. Soc., 1961, 2232.

59 Y. CHRETIEN-BESSIERE, Bull. Soc. chim., 1964, 2182.

60 S.H. SCHROETER et E.L. ELIEL,J. org. Chem., 1965, 30, 1.

61 A.J. DURBETAKI, Anal. Chem., 1957, 29, 1666.

62 B.A. ARBUZOV, Ber., 1935, 68B, 1434.

63 E.E. ROYALS et L.L. HARRELL, J. amer. chem.Soc., 1955, 77, 3405.

64 H.E. ESCHINAZI, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 2905.

65 G. ZWEIFEL et C.C. WHITNEY, J. org. Chem., 1966, 31, 4178.

66 H. SCHMIDT, Ber., 1960, 93, 2485.

67 O. WALLACH, Ann. chem., 259, 314.

68 J. COLONGE et E. DUROUX, Bull. Soc. chim., 1940, 7, 459.

69 A. KERGOMARD et M.T. GENEIX, Bull. Soc. chim., 1958, 390.

70 G. VAVON, C.R. Acad. Sci., 1911, 153, 70.

71 A.S. HALLSWORTH, H.B. HENBEST et T.I. WRIGLEY, J. chem. Soc., 1957, 1969.

72 G. DUPONT, R. DULOU et N.DEFAY, Bull. Soc. chim., 1949, 310.

73 A.E. GILLAM et T.F. WEST, J. chem. Soc., 1945, 95.

74 Brevet anglais 532.614 (1941).

75 J.P. BAIN, A.B. BOOTH et E.A. KLEIN, Brevet américain 2.827.499.

76 W.F. NEWHALL, J. org. Chem., 1958, 23, 1274.

77 A.R.H. COLE et P.R. JEFFERIES, J. chem. Soc., 1956, 4391.

78 P. HAM, G. DUPONT, J. WIEMANN et R. DULOU, C.R. Acad. Sci., 1959, 249, 700.

79 Y. KISHIDA, Chem. and Ind., 1960, 465.

80 I. HEILBRON, E.R.H. JONES, J.B. TOOGOOD et B.C.L. WEEDON, J. chem. Soc., 1949, 1827.

81 J. WOLINSKY et W. BARKER, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 636.

82 Y.R. NAVES et A.V. GRAMPOLOFF, Bull. Soc. chim., 1960, 37.

83 R.M. BOWMAN, A. CHAMBERS et W.R. JACKSON, J. chem. Soc., 1966, 612.

84 G.I. POOS, G.E. ARTH, R.E. BEYLER et L.H. SARET, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 422.

85 J.R. HOLUM, J. org. Chem., 1961, 26, 4814.

86 H.L. GOERING et A.C. OLSON, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 5853.

87 A.K. MACBETH et J.S. SHANNON, J. chem. Soc., 1952, 2852.

88 H.E. ESCHINAZI, Brevet américain 2.946.823.

89 S.S. NAMETKIN, Chem. Zbl., 1925, 1, 222.

90 J.B. BROWN, H.B. HENBEST et E.R.H. JONES, J. chem. Soc., 1950, 3634.

91 P.D. BARTLETT et G.F. WOODS, J. amer. chem. Soc., 1940, 62, 2933.

92 A. WOHL et H. SCHWEITZER, Ber., 1906, 39, 890.

93 G. WITTIG et U. SCHOLLKOPF, Ber., 1954, 87, 1318.

94 J. VILLIERAS, Bull. Soc. chim., 1967, 1512.

95 C. CAINELLI, F. BERTINI, P. GRASSELLI et C. ZUBIANI, Tetrahedron Letters, 1967, 5153.

96 P.J. KROPP, J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 4091.

97 M. VILKAS et N.A. ABRAHAM, Bull. Soc. chim., 1960, 1196.

98 G.B. PAYNE, Tetrahedron, 1962, 18, 763.

99 H. NORMANT et M. de BOTTON, C.R. Acad. Sci., 1963, 1996.

100 A.S. DREIDING et J.A. HARTMAN, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 939.

101 M. MOUSSERON, R. JACQUIER, M. MOUSSERON-CANET et R. ZAGDOUN, Bull. Soc. chim., 1952, 1042.

102 R.T. ARNOLD et W.W. LEE, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 5396.

103 M. MOUSSERON et R. JACQUIER, Bull. Soc. chim., 1952, 467.

104 H.E. BAUMGARTEN, F. A. BOWER et T.T. OKAMOTO, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 3145.

Vu et approuvé :
Bordeaux, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. VALADE